FACULTÉ DE MEDECINE DE PARIS

Année 1911

THÈSE

N°

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

PAR

ROGER GLÉNARD

Ancien interne des Hôpitaux de Paris
Licencié ès-sciences

SUR LES

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE VICHY

(POUVOIR CATALYTIQUE)

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE PHYSIOLOGIE DE LA SORBONNE

Président : M. ARMAND GAUTIER, *Professeur*.

PARIS
G. STEINHEIL, ÉDITEUR
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1911

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Doyen	M.	LANDOUZY.
Professeurs	MM.	
Anatomie		NICOLAS.
Physiologie		Ch. RICHET.
Physique médicale		GARIEL.
Chimie organique et Chimie minérale		GAUTIER.
Parasitologie et Histoire naturelle médicale		BLANCHARD.
Pathologie et thérapeutique générales		ACHARD.
Pathologie médicale		DEJERINE.
Pathologie chirurgicale		WIDAL. LANNELONGUE.
Anatomie pathologique		MARIE (Pierre).
Histologie		PRENANT.
Opérations et appareils		HARTMANN.
Pharmacologie et Matière médicale		POUCHET.
Thérapeutique		MARFAN.
Hygiène		CHANTEMESSE
Médecine légale		THOINOT.
Histoire de la Médecine et de la Chirurgie		CHAUFFARD
Pathologie comparée et expérimentale		ROGER.
Clinique médicale		HAYEM. DEBOVE. LANDOUZY. GILBERT
Clinique des maladies des enfants		HUTINEL.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques		GAUCHER.
Clinique de pathologie mentale et des maladies de l'encéphale		BALLET (Gilbert).
Clinique des maladies nerveuses		N...
Clinique chirurgicale		QUENU. RECLUS. SEGOND. DELBET (Pierre).
Clinique ophtalmologique		DE LAPERSONNE.
Clinique des voies urinaires		ALBARRAN.
Clinique d'accouchements		PINARD. BAR. RIBEMONT-DESSAIGNES.
Clinique gynécologique		POZZI.
Clinique chirurgicale infantile		KIRMISSON.
Clinique thérapeutique		ROBIN

Agrégés en exercice

MM.	MM.	MM.	MM.
BALTHAZARD	DESGRE.	LENORMANT.	RATHERY.
BERNARD (Léon).	DUVAL (Pierre).	LERI.	RETTERER.
BRANCA.	GOUGEROT.	LOEPER.	RICHAUD.
BRINDEAU.	GREGOIRE.	MACAIGNE.	ROUSSY.
BROCA (André).	GUENIOT.	MAILLARD.	ROUVIERE.
BRUMPT.	GUILLAIN.	MORESTIN.	SCHWARTZ.
CAMUS.	JEANNIN.	MULON.	SICARD.
CARNOT.	JOUSSET.	NICLOUX.	TERRIEN (F.).
CASTAIGNE.	LABBE (Marcel).	NOBECOURT.	TIFFENEAU.
CHEVASSU.	LAIGNEL-LAVASTINE.	OKINCZYC.	ZIMMERN.
CLAUDE.	LANGLOIS.	OMBREDANNE.	
COUVELAIRE.	LECENE.	PROUST.	

Le Secrétaire de la Faculté : DESTOUCHES.

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ou improbation.

A MON PÈRE

M. le Docteur FRANTZ GLÉNARD

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

29228

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/proprietesphysic0000vari

A LA MÉMOIRE

DE MON GRAND-PÈRE

ALEXANDRE GLÉNARD

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE LYON

DIRECTEUR HONORAIRE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

A MON BEAU-PÈRE

M. LE PROFESSEUR GILBERT BALLET

PROFESSEUR DE CLINIQUE DES MALADIES MENTALES

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

MÉDECIN DES HÔPITAUX

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR ARMAND GAUTIER

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PRÉSIDENT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

A mes Maîtres dans les Hôpitaux

Externat

M. le Professeur Gilbert BALLET.

M. le Professeur LANDOUZY.

Internat provisoire

MM. les Professeurs agrégés CUNÉO, DUPRÉ, GOUGET, SICARD.

MM. les Docteurs BOULLOCHE, FOURNIER, LE GENDRE, SERGENT.

Internat

M. le Docteur de BEURMANN.

M. le Docteur ARROU.

M. le Professeur Gilbert BALLET.

M. le Docteur MATHIEU.

A M. le Professeur RECLUS.

MM. les Professeurs agrégés LAIGNEL-LAVASTINE, SCHWARTZ.

MM. les Docteurs HIRTZ, MILIAN, TRIBOULET, médecins des Hôpitaux.

MM. les Docteurs DESJARDINS, LORTAT-JACOB.

A mes Maîtres dans les Laboratoires

A M. le Professeur DASTRE, Professeur à la Sorbonne, membre de l'Institut.

M. le Professeur HANRIOT, Directeur des essais à la Monnaie.

MM. GASTOU, LAPICQUE, ISCOVESCO, SABOURDY, STODEL.

AVANT-PROPOS

La science des eaux minérales comprend tout un ensemble d'études variées, auxquelles un médecin hydrologiste ne saurait se soustraire.

Certes, les connaissances cliniques et thérapeutiques sont celles dont il tirera le plus grand profit dans l'exercice de sa profession.

Mais ne sera-t-il pas mieux placé pour prescrire le traitement hydrominéral, s'il s'est efforcé d'acquérir sur la nature intime des eaux qu'il utilise, les notions de chimie, de physique et de physiologie que leur étude peut comporter ?

Ne sera-t-il pas mieux armé, si dans l'espoir d'arriver à connaître quelques-unes des lois qui président à l'*évolution* des eaux minérales, élément essentiellement instable, il s'est mis au courant des questions de géologie, de minéralogie, de géographie physique, qui concernent leur origine, leur trajet souterrain, leur captage et leur aménagement à la surface du sol ?

En attendant la création d'un Institut de recherches scientifiques en hydrologie médicale, réclamé de tant de côtés différents, nous avons dû poursuivre ces études multiples dans les laboratoires de la Sorbonne. En même temps, nous avions l'occasion, comme stagiaire de l'Académie de médecine aux eaux minérales, de visiter, tant en France qu'à l'étranger, un grand nombre de stations thermo-minérales importantes.

Sous une diversité apparente, toutes ces études sont réunies entre elles par un lien très étroit. Aucune d'elles n'est indépendante des voisines.

Rien ne prouve, du reste, davantage la relation étroite entre la connaissance scientifique des eaux minérales et leur utilisation thérapeutique, que la question dont nous faisons le sujet de ce présent travail.

*
* *

Nos connaissances sur les eaux minérales présentent encore d'importantes lacunes.

D'où vient cette efficacité thérapeutique *spéciale* sur le fonctionnement général de l'organisme, au sujet de laquelle la physiologie nous donne si peu d'éclaircissements ?

Pourquoi ne peut-on pas conserver à ces eaux les propriétés bienfaisantes qu'elles possèdent au griffon ?

Comment expliquer que l'on ne puisse arriver à fabriquer artificiellement une eau qui serait douée de leur même pouvoir médicinal ?

Ce sont tout autant de problèmes qui, pour intéressants qu'ils sont, n'ont pas été résolus jusque là.

Aussi, chaque fois que la science s'enrichit d'une notion nouvelle (électricité, radioactivité, ionisation), cherche-t-on à l'appliquer à ces eaux, pour arriver à dévoiler leur nature intime.

Il ne pouvait en être autrement lorsque fut découverte, il y a seulement quelques années, l'action thérapeutique des métaux colloïdaux.

Tandis qu'un succès rapide vulgarisait le collargol, on

eût tôt fait de rechercher et de trouver, dans certaines eaux minérales, la présence de colloïdes.

Une part leur revenait, peut-être, dans l'efficacité particulière de ces eaux. N'était-ce point à l'état colloïdal de certaines de leurs substances qu'elles devaient cette action encore si inconnue ?

Telle est la question qu'on ne manqua pas de se poser, tant se trouvait naturelle une semblable hypothèse.

C'est dans l'espoir d'apporter une contribution personnelle à cette question si neuve, et d'éclairer la thérapeutique des eaux minérales sur ce point, jugé si important pour elle, que nous avons abordé l'étude des colloïdes dans les eaux minérales.

Nous ne pouvions songer dès le début, à faire porter nos recherches, à la fois, sur un grand nombre de sources ; d'autant plus qu'il existe entre elles de profondes différences à ce point de vue, comme au point de vue de leurs autres propriétés physico-chimiques.

Réservant donc, pour un prochain travail, l'étude générale des colloïdes en hydrologie, nous avons entrepris de nombreuses expériences sur les eaux de Vichy les plus employées (Hôpital, Grande Grille, Célestins), de manière à pouvoir, sur ce terrain bien limité, arriver à des conclusions précises.

Nous avons commencé nos recherches au laboratoire central de l'hôpital Saint-Louis, sur l'instigation de M. Gastou, auquel nous adressons nos sincères remerciements.

Nous les avons poursuivies sous la direction scientifique de M. Hanriot, qui a bien voulu nous continuer les encouragements et les précieux conseils dont nous

avions si largement profité dans nos études sur l'Algérie; qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre très profonde gratitude.

Nous avons trouvé, au laboratoire de physiologie de la Sorbonne, auprès de MM. Iscovesco et Stodel, les indications techniques les plus utiles, dont nous ne saurions assez les remercier.

Enfin, à cette occasion, M. le professeur Dastre nous a donné un nouveau témoignage de sa bienveillante sollicitude à notre égard ; qu'il veuille bien recevoir ici l'expression de notre plus vive reconnaissance.

Nous avons communiqué nos résultats à la Société de biologie, dans deux communications que nous avons faites dans les séances du 14 janvier et du 18 février 1911.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences, tant à Paris qu'à Vichy, où nous avons dû nous rendre à plusieurs reprises, afin de pouvoir examiner l'eau au sortir même du griffon.

Au cours de nos études sur le pouvoir catalytique, nous avons dû faire subir à notre déterminisme expérimental diverses modifications destinées à le rendre plus pratique. Nous les exposons dans tous leurs détails, afin de faciliter les recherches de contrôle et contribuer à leur vulgarisation.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX MINÉRALES

Il n'y a pas encore bien longtemps, en dehors des notions de température, de densité, de couleur, odeur, saveur, toutes nos connaissances sur les eaux minérales se bornaient aux résultats de l'analyse chimique.

Les médecins hydrologistes, désespérant de trouver la raison de l'efficacité spéciale de ces eaux, laissaient leur étude aux chimistes, pour se consacrer uniquement aux questions d'indications, de posologie et d'efficacité thérapeutiques.

De grands progrès ont été faits depuis, et les plus savantes recherches physico-chimiques sont venues nous ouvrir de nouveaux horizons.

En même temps que les analyses chimiques devenaient chaque jour plus complètes, le champ de nos connaissances en hydrologie, se voyait enrichi, au fur et à mesure, d'un nombre toujours croissant de constantes physico-chimiques, dont le tableau suivant peut donner une idée.

Constantes physicochimiques des Eaux minérales

- Ionisation
  - Tonométrie.
  - Cryoscopie.
  - Osmométrie.
  - Conductibilité électrique.
  - Stalagmométrie.
- Radioactivité.
- Gaz rares.
- Etat colloïdal.
- Diamagnétisme.

C'est l'état physico-chimique des eaux de Vichy que nous avons voulu mettre au point, dans ce travail.

Dans l'ignorance de ce qui cause l'efficacité particulière des eaux minérales, on a la tendance très rationnelle du reste, pour chaque propriété nouvelle qui leur est découverte, de vouloir lui attribuer quelque influence thérapeutique.

Sans remonter aux époques où l'eau minérale était considérée comme un produit pour ainsi dire miraculeux, doué de vertus inconnues dans les autres eaux ; devant, par exemple, son action à la qualité de sa température, plus durable que celle des eaux ordinaires, et mieux supportée par l'organisme, on pourrait, à propos de chacune des propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy, insister sur l'influence thérapeutique qu'on a voulu un moment lui prêter.

En 1864, Scoutetten avait été tenté d'attribuer toute l'efficacité des eaux minérales à l'électricité, dont l'aiguille du galvanomètre révélait la présence au sein de chacune d'elles.

Pour l'ionisation, la radioactivité, de suite on songea à leur prêter un rôle thérapeutique prépondérant.

A cette première période, devant les mécomptes, les

surprises de l'observation, succédait une phase d'attente, dans laquelle on se bornait à enregistrer les résultats de plus nombreuses expériences.

Enfin arrivait l'heure des conceptions plus justes, plus raisonnées. Les cas étaient distingués les uns des autres, et l'on arrivait à donner à chacune des qualités de l'eau les proportions auxquelles elle avait droit.

Sans sortir de l'étude spéciale des eaux de Vichy, nous ne manquerons pas, dans un chapitre d'ensemble, de dire les considérations thérapeutiques qui sont liées à chacune de nos connaissances physico-chimiques actuelles en hydrologie médicale, et de rechercher à en faire ressortir l'intérêt pratique.

C'est une question qui est encore à l'étude, elle n'en a pour cela qu'un plus grand intérêt.

L'étude des propriétés physico-chimiques des eaux minérales est dominée par les différences qui existent entre l'eau prise à la source et l'eau embouteillée, même depuis peu de jours.

De tout temps on a noté au point de vue thérapeutique d'importantes différences, qui expliquent le rendez-vous des malades autour des griffons.

En opposition avec ce que pensent MM. de Heen et Micheels (1), les eaux minérales ne conservent pas exactement la composition chimique qu'elles ont au griffon.

Dès leur émergence, elles sont le siège de dégagements gazeux importants. Plusieurs de leurs substances préci-

(1) DE HEEN et MICHEELS. Sur les substances à l'état particulaire des eaux minérales. *Presse médicale*, n° 83, 14 oct. 1905 (supplément).

pitent (oxyde de fer, de manganèse, arsenic, silice, carbonate neutre de chaux, etc.) et d'autres se transforment : les sulfures s'oxydent, les sulfates se réduisent, etc.

Trop de recherches physico-chimiques ont été faites, sans tenir compte de ces phénomènes de la *Biologie hydrominérale*, qui font que l'eau d'une composition donnée au griffon, se modifie rapidement, cessant, en quelque sorte, d'être « vivantes » pour « mourir ».

Au bout de quatre jours, les eaux de Vichy ont perdu la moitié de leur radioactivité ; elles ont vu varier leur point cryoscopique, leur coefficient magnétique, elles ont vu s'en aller tout leur pouvoir catalytique et ont laissé au fond de la bouteille un léger dépôt. Comment pourrait-on ne pas tenir compte de pareils changements ?

Les récentes études physico-chimiques sur les eaux minérales ont multiplié beaucoup nos connaissances à leur égard.

Ont-elles déchiré le voile qui cachait à nos yeux leur mystère ? Non point ; mais elles l'ont soulevé, et c'est par elles que nous viendra, sans doute, le progrès, si nous en croyons tout au moins les conceptions nouvelles d'après lesquelles l'action thérapeutique des eaux minérales se trouverait résider dans la transmission de forces, le transport d'ondes, au moins autant que dans le simple apport de substances minérales (1).

Déjà il est possible d'entrevoir de nouvelles constantes dont la recherche, dans les eaux de Vichy, serait intéressante. Ces constantes viendront s'ajouter, un jour ou l'autre, à celles dont nous allons parler.

(1) Landouzy, A. Gautier, Moureu. *Crénothérapie*, Paris, Baillière, 1910, p. XVII.

Il conviendrait de rechercher l'action des *rayons ultra-violets* sur les eaux de Vichy ; d'étudier plus complètement leur *tension superficielle* et encore le *pouvoir rotatoire* de ces eaux par rapport au sérum sanguin qui devie à gauche.

Enfin des expériences devraient être entreprises sur l'*ionisation aérienne* dans cette station.

On serait particulièrement bien placé à Vichy, pour vérifier, notamment, si les crises de goutte ou de rhumatisme surviennent de préférence les jours de haute activation (1).

Comme on le voit, des problèmes nouveaux surgissent constamment dans cette voie déjà si féconde des études physico-chimiques sur les eaux minérales.

Dans ce travail, nous nous sommes donné pour but de présenter l'état actuel de nos connaissances sur les propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy, en apportant à la notion des colloïdes de ces eaux une intéressante contribution personnelle.

(1) Grabley. L'ionisation aérienne comme agent thérapeutique, *Soc. de méd. int. et de pédiatrie*, 20 juin 1910.

CHAPITRE II

RADIOACTIVITÉ ET GAZ RARES DANS LES EAUX DE VICHY

Le lieu n'est pas ici de reprendre toute l'histoire de la radioactivité dans les eaux minérales (1) ; nous chercherons plutôt à passer rapidement sur cette constance physique dont l'eau de Vichy est si complètement dépourvue. Voyons donc parallèlement les chiffres fournis par Vichy et ceux qu'ont pu donner les stations les plus riches en émanations :

	T° (2)	RADIOACTIVITÉ après 4 jours N	GAZ RARES en bloc °/₀	HÉLIUM °/₀	CO^2 °/₀ en volume.
Radioactivité et gaz rares des sources de Vichy					
Célestins	14°	0.10	0.015	—	98.85
Grande Grille	41°8	0.10	0.108	—	85.70
Hôpital	34°	0.10	0.09	0.0012	88.30
Chomel	44°	0.10	0.124	0.0013	86.15
Lucas	28°4	0.10	0.126	—	98.9
Boussange	40°	0.10	0.0428	0.0038	96.18

(1) Ch. Moureu. Les dégagements gazeux des sources thermales. Radioactivité et gaz rares. *Revue scientifique*, 21 mars 1908.

(2) Nous rappelons dans ce tableau la température des principales sources

	T°	RADIOACTIVITÉ après 4 jours. N	GAZ RARES en bloc °/₀	HÉLIUM °/₀	CO^2 °/₀ en volume.
Radioactivité des sources trouvées les plus rétroactives					
Gastein-Gratenbûker...	31°	39.60	1.350	0.169	—
Plombières (Vauquelin)..	70°	5.50	2.030	0.258	0.20
Grisy (Source d'Is).....	24°	3 38	3.360	2.080	—
Bourbon-Lancy (Le Lymbe.....	55°8	1.03	3.040	1.840	2.80
Caldellas (Portugal).....	32°	1.84	1.160	0.017	—
Bains-les-Bains (Grande-Source).....	49°	1.76	1.240	0.198	—

Disons, avant d'aller plus loin, que N représente le nombre de minutes, pendant lequel il faudrait laisser séjourner 1 milligramme de bromure de radium pur dans 10 litres d'air, pour que cet air se chargeât d'une quantité d'émanation égale à celle qui est contenue dans le même volume de gaz des sources âgées de 4 jours. En vertu de « la loi de diminution » la radioactivité, au moment de la récolte du gaz aurait été double.

Comme on le voit, les eaux de Vichy ont une radioactivité très faible. Comme sources minérales à rapprocher d'elles à ce point de vue, nous ne voyons guère que celles

de Vichy à l'émergence. Dans un tableau suivant (p. 29) nous indiquons leur densité respective. Nous n'insisterons pas davantage, dans ce travail, sur ces constantes physiques, pour importantes qu'elles soient. Elles sont trop bien connues pour qu'il ne nous suffise pas de les avoir mentionnées.

de Châtelguyon (Puy-de-Dôme), Pougues-Saint-Léger, Saint-Honoré-les-Bains, Forges-les-Eaux, Spa.

Comme il existe un grand nombre de sources de par le monde, qui, n'étant ni suffisamment chaudes, ni suffisamment minéralisées pour compter parmi les eaux médicinales, possèdent une radioactivité supérieure à celles des sources précédentes ; au point de vue médical, au-dessous de N = 0.30 la radioactivité ne présente plus aucun intérêt.

Nous ne citerons à l'appui de cette remarque que la radioactivité des sources non « minérales » de la Voulzie, du Durteint et des bassins environnants près Provins (1) et celle de l'eau potable à Mulhouse (2).

L'étude des tableaux précédents nous fait voir différents caractères de la radioactivité que nous allons rappeler sommairement.

C'est d'abord son absence de relation avec la température de l'eau. La haute température de la Grande Grille, de Chomel, de Boussange, n'amène aucune modification dans la radioactivité, par rapport à la source froide des Célestins.

En second lieu, la teneur en acide carbonique semble être en raison inverse de la radioactivité. La grande quantité d'acide carbonique des eaux de Vichy et leur faible radioactivité s'oppose à sa faible proportion de $CO^2/_{oo}$ dans les sources minérales les plus radioactives. Par contre, parmi les sources citées comme ayant une radioactivité comparable à celle de Vichy, $CO^2/_{oo}$ est dans les proportions importantes suivantes :

(1) Dienert et Guillard. *Le Radium*, p. 60, 1910.
(2) Muller. *Phys. Zeitsch.* 1910.

Chatel-Guyon.....	97.4
Pougues Saint-Léger.....	98.6
Spa	84.25

Il est vrai que St-Honoré et Forges possèdent fort peu d'acide carbonique, ce qui montrerait que la radioactivité n'est pas directement liée à la teneur de l'eau en acide carbonique.

Cette radioactivité est-elle due, dans l'eau de Vichy, exclusivement à de l'émanation dissoute ou ne relève-t-elle pas de sels actifs en solution ? telle est la question que M. Seregé s'est attaché à résoudre en montrant, à l'aide de la précipitation du sulfate de baryte, que les eaux de Vichy devaient exclusivement leur activité à l'émanation dissoute.

Gaz rares. — Intéressant est encore le rapport de la radioactivité avec les gaz rares. On sait que si la radioactivité se mesure à l'électroscope, les gaz rares se reconnaissent à leurs caractères spectroscopiques. C'est bien l'application des recherches physiques aux eaux minérales qui nous a enseigné toutes ces connaissances nouvelles.

Dans les tableaux que nous donnons ci-dessus, on remarque une relation évidente entre les gaz rares et la radioactivité. Mais cette relation n'est pas absolue et des écarts sensibles peuvent être notés. Pour une radioactivité identique, l'eau de Vichy Chomel a douze fois plus de gaz rares que l'eau de Vichy Célestins. On peut voir également que, malgré une radioactivité 38 fois plus forte, l'eau de Gastein présente deux fois moins de gaz rares que celle de Bourbon-Lancy.

C'est qu'un grand nombre d'éléments interviennent dans la relation réciproque entre la radioactivité et les gaz rares.

Mises à part les sources qui, comme celle de Gastein, doivent leur radioactivité persistante à quelque parcelle de radium, les gaz rares sont d'autant plus abondants, par rapport à l'émanation radioactive, que celle-ci prend plus profondément son origine. C'est notamment le cas de Vichy.

Au contraire, les eaux proportionnellement plus riches en émanation qu'en gaz rares, ont dû prendre leur radioactivité dans des assises de terrain relativement superficielles comme les couches bartonniennes ou lutétiennes de la région de Provins.

C'est ainsi que la connaissance de la radioactivité et des gaz rares donne des renseignements sur le trajet souterrain des eaux minérales.

Pour Vichy, leur étude semble n'avoir que peu d'intérêt en raison des chiffres que nous avons inscrits dans les tableaux précédents, aussi ne croyons-nous pas devoir y insister davantage.

CHAPITRE III

IONISATION DES EAUX DE VICHY

La théorie de l'ionisation fut proposée par Svante Arrhenius pour expliquer certaines anomalies des solutions salines. Elle est encore celle, aujourd'hui, qui semble donner la meilleure explication des motifs pour lesquels les eaux minérales échappent dans une certaine mesure aux *lois générales* des corps en solution. Quelques notions fondamentales sont indispensables à rappeler ici.

Ces « lois générales », édictées par Van t'Hoff, Pfeffer, Raoult, rapprochent les mélanges liquides des mélanges gazeux, et comparent la pression osmotique à la pression atmosphérique. On peut les résumer de la façon suivante :

Lois générales des corps en solution. — Deux solutions de substances différentes auront la même concentration, non pas quand elles contiendront le même poids de substances dissoutes, mais le même nombre de molécules.

C'est aussi le nombre de leurs molécules qui déterminera leur température d'ébullition et de congélation. Ce sont les mesures tonométriques et cryoscopiques qui

donneront des renseignements sur la concentration moléculaire, et partant sur la pression osmotique.

Ces lois très exactes pour les corps dissous non décomposables par l'électricité, ne le sont plus pour les sels minéraux, alcalis, acides forts réunis sous la dénomination d'*électrolytes*, nom provenant du fait qu'un courant électrique peut arriver à les dissocier.

Dans de telles solutions la pression osmotique est toujours supérieure, la pression d'ébullition également, la température de congélation est toujours inférieure aux chiffres que le calcul ferait découler des « lois générales », comme si le nombre des molécules s'y trouvait augmenté.

Arrhénius donna de ce fait l'explication suivante : Si la solution agit comme si elle contenait un nombre plus grand de molécules que ne le voudrait la composition chimique, c'est qu'un certain nombre de ces molécules se sont subdivisées.

Chaque partie de la molécule dissociée agit dès lors comme une molécule entière, au point de vue de quelques constantes physiques, sans en conserver cependant les caractères chimiques.

Ainsi, dans une solution de chlorure de sodium et dans une certaine mesure, proportionnellement à la dilution, il existe un nombre plus ou moins élevé de molécules dissociées dans lesquelles le sodium et le chlore sont devenus libres, le premier cependant ne réagissant pas sur l'oxygène, et le second, le chlore, ne se révélant pas à l'analyse par ces qualités si caractéristiques.

Ces éléments nouveaux ont été appelés des ions et on a donné le nom de dissociation ionique ou électrolytique au phénomène qui leur donnait naissance. Ce dernier

terme rappelle le rapport qu'il y a entre l'ionisation et la conductibilité électrique, les solutions susceptibles de voir leurs molécules s'ioniser étant les seules capables de conduire un courant électrique.

Quand le courant traverse une solution électrolytique, les ions dissociés agissent comme s'ils étaient doués d'une charge électrique, les uns (acides) se dirigent vers le pôle positif (anions), les autres vers le pôle négatif (cathions). Dans une solution, le nombre des ions est égal. Chaque molécule en se dissociant donne naissance à deux ions ayant chacun une charge électrique égale, mais de sens opposé.

Cette charge électrique expliquerait leur inertie chimique ; mais le courant a-t-il précipité les ions vers leurs pôles respectifs, ces ions, une fois déchargés de leur potentiel électrique, retrouvent leur activité chimique, comme l'on dit, à l'état naissant, et sont dès lors susceptibles de donner leurs réactions habituelles.

Le degré de dissociation varie avec la température, il croît avec elle, cette dissociation varie aussi, dans le même sens avec la dilution, mais seulement jusqu'à un certain degré correspondant au moment où toutes les molécules se trouve dissociées. A partir de cette limite, l'accroissement de la dilution n'amène plus aucun changement.

Le degré d'ionisation d'une solution se mesure par le rapport entre ses constantes physiques et les chiffres que devrait entraîner, d'après les « lois générales », leur concentration moléculaire.

C'est cet élément important de la connaissance des eaux minérales que nous demandons à la tonométrie. la

cryoscopie, la conductibilité électrique, l'osmométrie et la tension superficielle.

Devant une telle dissociation des éléments qui, dans des solutions très étendues comme le sont les eaux minérales, intéresse la presque totalité des substances dissoutes, on ne pouvait songer à maintenir la représentation des analyses chimiques telle qu'on s'était habitué à la faire figurer.

En vue d'exposer les choses clairement, on groupait artificiellement les divers éléments contenus dans l'eau, en quelques composés principaux, suivant des conventions respectées par tous.

C'est Frenkel (1) qui, le premier, envisagea les conséquences de l'ionisation sur la manière dont il convenait de traduire la composition chimique des eaux minérales, et qui se refusa à répartir les éléments chimiques, de la même façon dont on le faisait avant lui.

Nous ne croyons pouvoir mieux faire que de reproduire l'analyse de l'eau des Célestins faite par M. Hanriot (2), et qui tient compte de la dissociation ionique.

Analyse de la Source des Célestins (Hanriot).

Alcalinité en cent. cubes de liqueur normale NaCl 57cc2.

Cathions.	
Calcium	0.1481
Magnésium	0.0080
Sodium	1.2935
Potassium	0.0897
Lithium	0.0030
Sesquioxydes	0.0174

(1) Frenkel. Analyse de la source du Prieuré de Saint-Cristau, exposée d'après la théorie des sels dissociés. *Soc. d'hydrologie*, 21 nov. 1898.

(2) Hanriot. Sur la station thermale de Vichy. *Bull. Acad. méd.* Paris, 1908, 319, 326.

Anions.

CO^2 combiné	1.680
SO^4	0.1634
Cl	0.2565
$Si\,0^2$	0.03704
As	0.0026

Constatés qualitativement : iode, bore, rubidium, strontium.
Résultats douteux : brome, fluor, baryum.

Cette nouvelle méthode est plus conforme à la réalité. Il faudra cependant un certain temps aux cliniciens pour abandonner l'ancienne conception, car ils s'étaient habitués à classer les eaux suivant leur teneur en bicarbonate de soude, sulfate de chaux, sulfure de sodium, chlorure de sodium et avaient lieu de se tenir pour satisfaits de ce mode de représentation.

Nous allons, ces considérations générales terminées, aborder l'étude des constantes physico-chimiques des eaux de Vichy ayant trait à leur concentration moléculaire et à leur ionisation.

Toutes aboutissent, en fin de compte, à nous renseigner sur un coefficient excessivement important des eaux minérales qui est leur *pression osmotique*.

Les eaux de Vichy ont une concentration moléculaire comparable à celle du sérum sanguin.

On pourrait en injecter directement dans l'organisme, des quantités relativement considérables, sans craindre la moindre altération des globules rouges.

Pour les injections d'eau minérale (1), il faut augmenter par l'addition de chlorure de sodium, la concentration

(1) Frantz Glénard. *De la cure de Vichy*, Conférence aux membres du V. E. M., 9 sept. 1899, p. 3.

des eaux faiblement minéralisées ; il faut étendre d'eau celles qui le sont trop.

Les eaux de Vichy peuvent être utilisées telles quelles; elles sont isotoniques avec le sérum et sans doute, est-ce là une des raisons de leur si facile et rapide absorption.

1° — Tonométrie et cryoscopie des eaux de Vichy

Tonométrie. — L'élévation du point d'ébullition, pour les solutions électrolytiques comme les eaux minérales, n'est pas en rapport avec la quantité de molécules chimiques dissoutes. Elle est plus grande que ne le comporterait l'obéissance aux « Lois générales », car nous la savons en rapport avec le degré d'ionisation de ces eaux, c'est-à-dire avec le nombre de leurs molécules *physiques*.

Cryoscopie. — Il en est de même du point de congélation qui renseigne sur le nombre total des molécules physiques existant dans le liquide, mais non sur celui des molécules chimiques. L'une et l'autre de ces méthodes nous font connaître la pression osmotique de l'eau examinée. La seconde seule a été recherchée sur les eaux de Vichy.

Les mesures cryoscopiques sont devenues du reste relativement courantes et le tableau suivant reproduit les résultats obtenus par plusieurs auteurs. Nous y avons joint des chiffres sur la minéralisation totale et la densité pour faciliter quelques rapprochements.

Nous ne décrirons pas la technique généralement employée et qui est bien connue ; elle consiste à mesurer

à l'aide d'un thermomètre très allongé, la fraction de degré à laquelle le mercure s'arrête, le liquide dans lequel il plonge une fois congelé.

Tableau cryoscopique des eaux de Vichy

	SOURCES				Solution CO^3NaH à 6,29/1000
	GRANDE GRILLE	HÔPITAL	CHOMEL	CÉLESTINS	
Minéralisation totale (Jacqueot-Willm)	6.7038	6.9490	6.7325	6.3952	—
Densité (Bodart, Gautrelet)	1.00549	1.00579	1.00549	1.00394	—
— (Seregé)	1.0068	1.0068	1.0068	1.0057	—
— (Iscovesco)	1.004.55	1.004.55	1.001.13	1.005.69	—
Cryoscopie Δ=(Chanoz, Doyon)	0.35	0.35	—	0.26	—
— (Graux)	—	—	—	0.220	—
— (Bodart, Gautrelet)	0.268	0.284	0.280	0.212	—
— Seregé	0.35	0.34	0.34	0.25	0.27

MM. Chanoz et Doyon (1) font remarquer qu'observant sur des liquides dilués de moitié avec de l'eau distillée, leurs chiffres sont peut-être un peu forts, à cause de la dissociation électrique qu'entraîne la dilution.

Les chiffres indiquant le degré cryoscopique suivent de près la minéralisation. Ainsi le degré cryoscopique des Célestins, plus faible que celui des autres sources, se trouve en rapport avec une sensible différence de minéralisation : mais le parallélisme n'est pas absolu.

(1) Chanoz et Doyon. Conductibilité électrique de quelques eaux minérales, in *Journ. de physiol. et pathol. générales*, 1903, p. 519, 526.

Les recherches cryoscopiques en hydrologie ont montré que les eaux minérales étaient, d'une façon générale, presque totalement ionisées.

Quand on ajoute à ces eaux de l'eau distillée, c'est-à-dire lorsqu'on les dilue, les chiffres trouvés par la cryoscopie seraient, d'après Graux (1), constamment supérieurs aux prévisions. Ils seraient moins élevés si l'ionisation de ces eaux n'était pas complète.

On peut donc conclure que les sels figurant dans les tableaux d'analyses n'existent pas comme tels au sein des eaux, dont tous les éléments se trouvent dissociés en anions et en cathions.

M. Graux recommande la cryoscopie pour surveiller les changements de l'eau qui pourraient provenir d'infiltrations souterraines d'eau douce.

Enfin, nous savons encore que les plus légères modifications de l'eau se répercutent avec netteté sur le point cryoscopique. Le même auteur a trouvé une élévation du point cryoscopique dans les eaux transportées : sans doute, par suite de la précipitation de certains éléments minéralisateurs.

Dans l'ensemble, il ne paraît pas que cet ordre de recherches constitue une méthode vraiment pratique pour rechercher la pression osmotique ; les expériences sont délicates et nous possédons des procédés plus sûrs et plus commodes d'arriver aux mêmes résultats.

2° **Indice de réfraction.**

Nous faisions intervenir dans le tableau précédent la

(1) Lucien Graux. *Application de la cryoscopie à l'étude des eaux minérales*, Thèse Paris, 1905.

densité, pour servir de comparaison avec le point cryoscopique des eaux de Vichy. Les physiciens ayant indiqué certaines relations existant entre l'indice de réfraction et la densité des liquides, nous croyons devoir présenter ici un passage du récent ouvrage de M. Seregé (1), ayant rapport avec cette question.

« L'indice de réfraction a été mesuré à 15° centigrades au réfractomètre de Trannin et contrôlé au réfractomètre de Fery et a donné les chiffres suivants :

Indice de réfraction

Source Grande Grille	1,34157
S. Hôpital	1,34157
S. Chomel	1,34157
S. Celestins	1,33750
Solut. CO^3NaH à 6,25/1000	1,34157

D'après cela on peut calculer les constantes suivantes :

Pouvoir réfringent (Newton) $\frac{n^2-1}{d}$

Energie réfractive (Dale et Gladstone) $\frac{n-1}{d}$

Constante de réfraction (Lorentz) $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$

ce qui donne :

Sources.	$\frac{n^2-1}{d}$	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$
Grande Grille	0.795401	0.33925	0.20906
Hôpital	0.795401	0.33925	0.20906
Chomel	0.795401	0 33925	0.20906
Célestins	0.78045	0.33558	0.20703
Sol. CO^3Na H à 6.25/1000	0 795356	0.33966	0.20931

(1) Seregé. *Etude expérim. sur la spécificité des sources de Vichy, employées en thérapeutique thermale.* Bordeaux, Imprim. mod. 1910. — *CRAS*, mai 1910.

Ici l'ionisation des électrolytes n'intervient plus.

L'influence du corps dissous sur l'indice de réfraction est une propriété « atomique additive », liée directement à la densité des corps en solution, quelque puisse être leur degré de dissociation ionique (Seregé).

3° Conductivité et résistivité électriques des eaux de Vichy.

La recherche de la conductivité électrique est une méthode extrêmement sensible, destinée à rendre de très grands services.

Contrairement à la cryoscopie, qui renseignait à la fois sur le nombre de molécules dissociées et sur celui des ions libres, cette méthode mesure l'ionisation seule ; les seuls ions pouvant servir de conducteurs d'électricité.

Grâce à elle, on se rend plus exactement compte, encore, que par la cryoscopie, du fait que les eaux faiblement minéralisées, sont presque complètement ionisées. On peut déterminer rigoureusement, au cours d'une dilution progressive, le moment où le corps dissous est totalement ionisé ; c'est lorsque la conductibilité électrique, qui augmentait d'abord avec la dilution, commence à diminuer, malgré que l'on continue à ajouter de l'eau distillée à l'eau minérale.

Ces faits ne sont pas les mêmes que ceux dont Scoutetten s'était servi pour asseoir sa théorie électrique de l'efficacité des eaux minérales.

Il basait son opinion sur la déviation plus ou moins forte, mais constante, que ces eaux faisaient subir à

l'aiguille du galvanomètre, déviation qui disparait dans les eaux transportées.

Actuellement, on étudie la résistance qu'oppose l'eau minérale, au passage à son intérieur, d'un courant électrique dont la tension est connue.

On recherche la résistivité ou résistance électrique spécifique, ainsi que la conductivité, qui en est juste l'inverse, en se servant d'un courant alternatif, et en remplaçant le galvanomètre du pont de Wheastone par un téléphone : c'est l'appareil de Kohlrausch (Dongier et Lesage) (1).

On se sert comme récipient pour l'eau minérale à examiner, du vase à électrodes circulaires d'Ostwald.

Pour avoir des mesures très précises avec des eaux à faible résistance, on peut se servir du monotéléphone de Mercadier.

Tous ces appareils sont décrits dans les ouvrages que nous signalons et nous ne saurions y revenir. Qu'il nous suffise de donner dans un tableau d'ensemble, les résultats obtenus par différents auteurs sur les eaux de Vichy.

Disons encore une fois que cette méthode est particulièrement précise et d'une facile manipulation, aussi Negréano (2) a-t-il pu proposer son emploi pour dépister les cas de fraudes sur les bouteilles livrées dans le commerce.

La résistivité d'une eau minérale naturelle est à peu près constante à une température déterminée ; mais cette

(1) Dongier et Lesage. Mesure de la résistance électrique des électrolytes au moyen des courants alternatifs. *Bulletin de la Société philomatique*, 1905.

(2) Negréano. Résistivité des eaux minérales, *CRAS*, juillet 1906.

Conductibilité des Eaux de Vichy.

SOURCES	CHANOZ, DOYON $C_{18} \times 10 - 4$	FRANCINA (1) $C_{15} \times 10 - 4$	FRANCINA R_{15}	SALIGNAT et CHAMAGNE $C_{20} \times 10 - 4$	SEREGÉ $C_{18} \times 10 - 4$
Grande Grille	61.8	61	163.80	71	62.1
Hôpital	63.3	61	163.80	72	63
Chomel	—	—	—	71	63
Célestins	45.9	43.4	229.95	57	46
Sol. CO^3NaH à 6.25 p. 100	—	—	—	—	46

résistivité diffère notablement de celle d'une eau minérale similaire, fabriquée artificiellement et élevée à la même température.

Déterminant la résistivité de l'eau de Vichy, source des Célestins, Negréano a trouvé la valeur de 140 ohms à 18° c., tandis que, pour une eau similaire fabriquée artificiellement, il n'a trouvé, dans les mêmes conditions, que 112 ohms. Comme on le pense, ce serait là un procédé supérieur à tout essai d'analyse chimique.

4° Tension superficielle des eaux de Vichy.

Le nombre des constantes physiques susceptibles d'être recherchées dans les eaux minérales et capables de donner des renseignements peut-être fort intéressants, grandit de jour en jour.

(1) FRANCINA. *Contribution à l'étude physique des Eaux minérales*, thèse médecine. Paris, 1906.

Tout récemment, la recherche de la tension superficielle vient d'être appliquée aux eaux de Vichy par M. Iscovesco (1), qui se trouve avoir ainsi ouvert une voie nouvelle aux investigations hydrologiques.

Voyons sur quels principes est basé ce mode de recherches.

Tout liquide est formé d'un ensemble de particules qui s'attirent réciproquement, celles de la surface ne subissant cette attraction que d'un côté.

La tension superficielle est l'ensemble des forces par lesquelles, dans un liquide, les particules de la profondeur attirent les particules de la surface.

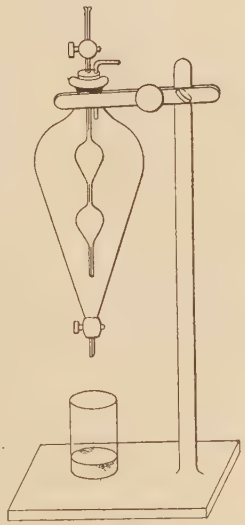


Fig. 1. — Stalagmomèret de M. Iscovesco.

On ne peut mieux rapprocher la tension superficielle que de la *force de cohésion* du liquide, à laquelle elle est proportionnelle, et le meilleur exemple qu'on puisse donner de cette cohésion, est la tension du caoutchouc.

La mesure de cette tension trouvera son intérêt dans le fait que les liquides à faible tension superficielle, ont plus de tendance à passer à travers les membranes et ont leurs phénomènes osmotiques facilités. La tension superficielle, qui est juste l'inverse de la pression osmotique,

(1) Iscovesco. Etudes stalamométriques. La mesure des tensions superficielles. *Soc. biologie*, nov. 1910.

peut servir à la mesurer. Il était donc indiqué de rechercher cette constante dans les eaux minérales, pour voir si elles n'étaient pas à ce point de vue dans une condition particulièrement favorable.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la tension superficielle ; c'est ainsi qu'on peut utiliser la méthode des tubes capillaires, basée sur ce fait que la tension d'un liquide est proportionnelle à sa hauteur d'ascension dans un tube capillaire ; la méthode de la fleur de soufre ; mais la plus généralement usitée est la *méthode du compte gouttes*, qui repose sur le fait que le poids d'une goutte qui s'écoule d'un tube est proportionnel au poids du liquide qui serait soulevé dans ce tube par l'action capillaire ; la tension superficielle est proportionnelle au poids de chaque goutte : ce poids, on peut le connaître, soit en pesant le nombre de gouttes tombées et divisant le chiffre obtenu par le nombre de ces gouttes, soit en faisant passer un volume connu de liquide et voyant le nombre de gouttes dans lequel il se décompose, chaque analyse se faisant par comparaison avec l'eau distillée.

Nous ne décrirons pas les différents appareils, nous nous contenterons de présenter (fig. 1) celui qui a été utilisé par Iscovesco pour la mesure de la tension superficielle des eaux minérales. Faisons remarquer qu'un tube capillaire y règle l'entrée de l'air et modère la vitesse de formation des gouttes pour augmenter leur poids.

Ces chiffres sont supérieurs à la valeur de la tension

Tension superficielle des Eaux de Vichy (par Iscovesco).

SOURCES	PAR RAPPORT A L'EAU	EN DYNES CENT.
Grande Grille.....	1.00258	75.19
Hôpital...	1.00258	75.19
Célestins.....	0.99916	74.37
Chomel.....	1.00371	75.28

superficielle du sang humain, qui ne dépasse guère 72 dynes centimètres (eau = 75 dc).

La tension superficielle des eaux de Vichy est proportionnelle à leur densité : l'eau des Célestins est la moins dense pour Bodard et Gautrelet, Séregé ; sa minéralisation totale est la moins forte, ainsi que sa conductibilité électrique ; c'est aussi elle qui a la tension superficielle la moins élevée.

Le fait qu'une eau minérale à concentration saline donnée, a une tension superficielle supérieure à celle d'une eau artificielle égale en concentration, tient à l'existence, à son intérieur, de substances à l'état colloïdal.

Si à une solution colloïdale instable, on ajoute un électrolyte, tel que NaCl à dose progressive, on observe toujours que la précipitation coïncide avec le maximum de tension superficielle, et que la précipitation totale est immédiatement suivie d'une chute considérable de cette même tension.

Par les différents exemples qui précèdent, on peut voir qu'une relation existe entre toutes les constantes physico-chimiques des eaux minérales.

Elles sont toutes réunies entre elles par des liens plus ou moins étroits et contribuent à se former un contrôle réciproque.

CHAPITRE IV

LES COLLOIDES DANS LES EAUX DE VICHY

§ 1. — Généralités sur les colloïdes

La notion de l'existence des colloïdes date de 1861. C'est à cette époque, en effet, que Graham (1) établit sa distinction célèbre entre les corps dits cristalloïdes, susceptibles de cristalliser, diffusant dans l'eau, dialysant à travers les membranes, et les corps dit colloïdes, ne possédant pas ces mêmes propriétés.

Nos connaissances se sont, depuis, profondément modifiées, en même temps que les colloïdes prenaient en biologie et en thérapeutique, une importance de jour en jour plus grande (2).

Certains corps, l'albumine, les albuminoïdes, la gélatine, la gomme, l'amidon, se présentent constamment avec les propriétés attribuées par Graham aux corps colloïdaux. Ce sont des « colloïdes vrais ».

Mais à côté d'eux, certaines particules métalliques, très peu solubles dans le liquide, peuvent se présenter à l'état colloïdal, telles que les colloïdes métalliques de Bredig, préparés par la méthode électrique. On croit que

(1) Graham. *Etat colloïdal de la matière*, 1861.

(2) Stodel. *Les colloïdes en biologie et en thérapeutique*, thèse Paris, 1908.

ces particules sont des éléments restés à l'état cristallin malgré leur extrême finesse.

D'autres substances, partiellement solubles, peuvent se présenter à la fois, dans le même solvant, à l'état de solution vraie et à celui de suspension colloïdale ; l'hydrate de fer, les sulfures, sont dans ce cas.

Nous ne considérons plus les colloïdes comme une classe de corps particuliers, mais comme un état physique de la matière, intermédiaire entre l'état de solution et l'état de précipitation ; état physique possédant par lui-même un certain nombre de propriétés caractéristiques, que nous allons de suite passer en revue.

L'utilisation de l'*ultramicroscope* (1) est venue apporter un élément important à la définition des colloïdes.

Entre la dissolution dans laquelle aucune séparation optique n'est possible et la suspension ou l'émulsion dont les particules, plus grosses qu'un μ sont visibles à à l'œil nu ou, pour le moins, au microscope ordinaire, existent tous les intermédiaires.

Les granulations non visibles au microscope peuvent apparaître à l'éclairage latéral de l'ultramicroscope, si leur grosseur est comprise entre 4 $\mu\mu$ et 1/2 μ, on les dit alors particules ultramicroscopiques, ce qui devient synonyme de particules colloïdales. On les voit sous forme de points scintillants et mobiles, lumineux sur fond noir.

L'une des autres propriétés les plus intéressantes de l'état colloïdal est la *décomposition catalytique de l'eau*

(1) Cotton et Mouton. *Les ultramicroscopes. Les objets ultramicroscopiques.* Paris, Masson, 1906.

oxygénée qui, due à une action de présence, se trouve en rapport avec le très grand développement de la surface totale des grains colloïdaux. Le nombre de grains contenus dans une solution d'or colloïdal de 0,05 par litre est d'un milliard par millimètre cube, représentant une surface de 625 mètres carrés.

A côté de ces deux caractères importants, visibilité à l'ultramicroscope, décomposition de l'eau oxygénée, sur lesquels nous reviendrons longuement, les colloïdes en présentent un certain nombre d'autres, que nous allons brièvement rappeler.

De nombreux auteurs s'entendent pour reconnaître que l'état colloïdal ne s'accompagne d'aucune modification chimique et que ses propriétés diastasiques relèvent uniquement de sa constitution physique. D'autres auteurs au contraire, auraient tendance à ne pas généraliser. Certaines propriétés attribuées à l'état colloïdal seul, proviendraient d'un changement chimique survenu parallèlement.

Les colloïdes ne traversent pas le papier parchemin, la baudruche, les sacs de collodion et on peut les séparer du liquide dans lequel ils baignent, en filtrant celui-ci sous pression. Le filtre Chamberland retient également les grosses particules. Mais il ne faut pas continuer trop longtemps la filtration, sans quoi le filtre se laisserait traverser par les grains les plus fins.

De diffusion très lente, les colloïdes sont loin de posséder, comme les électrolytes dissous, les propriétés cynétiques des gaz.

Leur pression osmotique est très faible ; leur présence modifiera peu la température d'ébullition et de congéla-

tion du solvant. Il va sans dire que cela ne sera vrai que dans le cas de suspension colloïdale pure. Quand un liquide possède à la fois des cristalloïdes dissous et des colloïdes, ces dernières constantes subissent l'impression de ces différents facteurs.

Les suspensions colloïdales ont une très faible conductibilité électrique. Le passage du courant n'entraîne aucune dissociation électrolytique ; au contraire, les éléments se portent en masse vers l'un ou l'autre pôle, suivant le signe dont ils sont chargés et les phénomènes que se produisent dans l'intérieur du liquide, permettent même de reconnaître le caractère positif ou négatif de ses colloïdes. On dit qu'il y a, dans ce cas, *transport électrique*.

Il est des suspensions colloïdales stables, c'est-à-dire ne subissant aucun changement avec le temps, comme si la charge électrique des grains colloïdaux étant de même signe pour tous, s'opposait à leur réunion ; d'autres sont instables, leurs particules se réunissent bientôt les unes aux autres et précipitent, formant un coagulum gélatineux.

Si l'on ajoute à quelque suspension colloïdale, certains électrolytes, du chlorure de sodium, par exemple, ils se trouvent adsorbés ; les particules augmentent de volume, perdent leurs mouvements à l'ultramicroscope et précipitent.

Par contre, l'adjonction à une solution colloïdale instable d'un colloïde stable de même signe électrique leur confère la stabilisation. Les heureuses conséquences de cette dernière propriété peuvent être utilisées pour la conservation de certains produits thérapeutiques dont l'efficacité serait bien éphémère sans cela.

Tels sont, rappelés en quelques lignes, les caractères principaux des suspensions colloïdales.

Leur étude emprunte un grand intérêt à la nouveauté relative des recherches à leur égard et à l'importance des résultats déjà obtenus.

Il se forme des colloïdes au cours d'un grand nombre de réactions chimiques. On met à profit leurs propriétés pour la teinture, la photographie, la clarification des liqueurs, la fabrication des explosifs.

Tous les êtres vivants sont constitués par des colloïdes. La fine structure des cellules est colloïdale comme le sont également le protoplasme et les liquides de l'organisme.

Les colloïdes interviennent par leur puissance catalysatrice, diastasique, dans les réactions les plus importantes de l'économie.

Il n'est pas jusqu'au retentissant succès des médicaments colloïdaux métalliques qui n'ait incité les expérimentateurs à rechercher si les eaux minérales ne renfermeraient pas de corps à l'état colloïdal, et si une partie de l'efficacité thérapeutique de ces eaux ne lui serait pas liée.

N'avons-nous pas vu qu'un grand mystère voilait encore le mode d'action thérapeutique de ces eaux, et qu'il convenait de les interroger, à la découverte de chaque nouvelle médication ?

§ 2. — Les colloïdes dans les eaux minérales

Dès 1875, M. Garrigou avait déjà constaté que « la « plupart des métaux lourds contenus dans les eaux « minérales se maintenaient, au dialyseur, du côté de la « matière colloïdale et ne se révélaient à l'analyse qu'a- « près destruction de cette matière organique par le « feu. »

En 1904, le même auteur (1) annonce que depuis, « il a toujours fait précéder la recherche des métaux « proprement dits de la destruction de la matière orga- « nique par calcination, en opérant sur de grandes « masses de liquides.... », il se sert également pour cela de la précipitation par l'hydrate de baryte.

Pour lui, les matières colloïdes spéciales, combinées à ces métaux, constituaient de véritables oxydases naturelles.

Nous verrons comment nos expériences nous ont conduit personnellement à vérifier l'exactitude du fait que les métaux lourds (fer) restent sur le filtre.

En 1905, de Heen et Micheels (2) étudient l'état particulaire dans les eaux minérales et attribuent la mort des eaux à la sédimentation des particules en suspension dans l'eau.

A M. Iscovesco (3) revient le grand mérite d'avoir

(1) Garrigou. Etat colloïdal des métaux dans les eaux minérales, oxydases naturelles, leur action thérapeutique, *CRAS*, 25 avril 1904.

(2) De Heen et Micheels. *Bull. Acad. roy. Belgique, Sciences*, 1905, N° 5.

(3) Iscovesco. La présence de colloïdes dans l'eau de boisson de Paris et dans les eaux thermales, *Presse médicale*, 4 août 1906.

appliqué à l'étude des eaux minérales, les procédés modernes de recherches sur l'état colloïdal.

Il fit dialyser longuement sur de l'eau distillée, dans des sacs de viscose, des eaux sulfureuses et arsenicales ; et il rechercha également le signe électrique de leurs colloïdes.

Ses conclusions furent les suivantes :

« Certaines eaux sulfureuses contiennent des colloïdes « électronégatifs.

« Certaines eaux arsenicales contiennent également des « colloïdes électronégatifs constitués en grande partie par « de l'arsenic. »

En 1907, M. See reconnaît dans les eaux minérales des substances colloïdales capables de véritables actions catalytiques, d'actions physiologiques considérables et hors de proportion avec la quantité de métal employé.

Puis ce sont les recherches de Foucaud et Chamagne sur l'eau de Chatel-Guyon, et de Salignat et Chamagne sur l'eau de Vichy, les uns et les autres appliquant à l'étude de ces eaux la dialyse sur sac de viscose et la précipitation des colloïdes par les réactifs colloïdaux tels que l'hydrate de fer et le sulfure d'arsenic.

Signalons encore les travaux de Fugairon, Foucaud (1) et en Allemagne, ceux de Schade, de Mayer.

L'ouvrage le plus étendu sur la question des colloïdes dans les eaux minérales, et en même temps un des plus intéressants est certainement la thèse de Daniel (2), par les

(1) Foucaud. Contribution à l'étude des eaux minérales, colloïdes et eaux minérales, *Soc. d'hydrologie médicale*, 1910, in *Gaz. des eaux*.

(2) Daniel. *Colloïdes et Eaux minérales*, thèse méd., Paris, janvier 1910. G. Steinheil, éd.

nouveaux procédés qu'il emploie, et les conclusions qu'il a tirées de ses recherches.

Ses expériences ont porté sur l'eau d'Enghien et ont été poursuivies en grande partie au laboratoire central de l'hôpital Saint-Louis, dirigé avec tant d'autorité par M. Gastou. Il a examiné cette eau à l'ultramicroscope, il a étudié sa précipitation par l'hydrate de fer, il a recherché sur elle, le transport électrique, l'action catalytique sur l'eau oxygénée, la réaction aux émanations du radium et aux rayons de l'ampoule de Crookes.

Pour la partie qui nous intéresse, c'est-à-dire l'examen à l'ultramicroscope et l'étude du pouvoir catalytique, M. Daniel a attaché au premier une importance que nous sommes fondé à croire exagérée.

Il s'étend longuement sur l'examen à l'ultramicroscope et ne fait qu'ébaucher l'étude du pouvoir catalytique qui fera au contraire l'objet principal de notre travail actuel.

Une grande partie de la thèse de M. Daniel vise l'action thérapeutique des colloïdes en général et spécialement dans les eaux minérales.

Nous laisserons momentanément cette question de côté, pour ne la reprendre qu'un peu plus loin dans un chapitre d'ensemble sur les rapports entre l'efficacité thérapeutique spéciale des eaux de Vichy et leurs caractères physicochimiques.

Auparavant, nous allons procéder à l'étude spéciale des colloïdes dans ces eaux minérales.

§ 3. — Les colloïdes dans les eaux de Vichy

Les eaux de Vichy ont été parmi les premières à être examinées au point de vue des colloïdes.

C'est en 1907 que MM. Salignat et Chamagne démontrèrent leur existence dans ces eaux en se servant de la précipitation aux gouttes d'hydrate de fer colloïdal.

Dans ces recherches, l'eau était recueillie, au griffon, dans des bouteilles spécialement préparées, que l'on expédiait aussitôt. Les examens ont été faits dans les trois ou quatre jours qui suivaient l'embouteillage.

Après avoir fait dialyser pendant huit jours dans un sac de viscose 100 cm. cubes d'eau de chaque source, les auteurs ont trouvé, au fond de tous leurs filtres, un dépôt très léger, blanc jaunâtre ou jaunâtre. Ils ont examiné le liquide séparé de ce dépôt, et ont recherché par la méthode des précipitations et par celle du transport électrique s'il contenait des colloïdes.

On sait que l'adjonction à une solution colloïdale d'un colloïde de signe électrique opposé au signe électrique des colloïdes de la solution étudiée, comme le sulfure d'arsenic colloïdal ou l'hydrate de fer colloïdal, entraîne la formation d'un précipité qui se redissout par l'adjonction de quantités nouvelles de précipitant.

Les auteurs n'ont obtenu aucun précipité avec le sulfure d'arsenic colloïdal, quelle que soit la source examinée. Par contre, l'hydrate de fer leur a donné les résultats qu'indique le tableau suivant dont les chiffres ont été obtenus en faisant agir l'hydrate de fer par gouttes sur 1 cent. cube de liquide dialysé de chaque source.

Toutes les sources ont donc donné un précipité à l'hydrate de fer, sauf les Célestins. Nos expériences personnelles, par l'ultramicroscope et l'étude du pouvoir catalytique ont confirmé pleinement l'absence de colloïde dans l'eau des Célestins, phénomène peut-être lié à sa grande teneur en acide carbonique.

Recherches des colloïdes dans les Eaux de Vichy (SALIGNAT et CHAMAGNE)

SOURCES	PRÉCIPITATION DES COLLOÏDES NÉGATIFS par l'hydrate de fer colloïdal électropositif.
Dubois.....	Précipité granuleux avec I et II gouttes. Redissolution à partir de III gouttes.
Célestins.....	Pas de précipité de I à XII gouttes.
Mesdames.....	Précipité avec I et II gouttes. Redissolution à partir de III gouttes.
Parc.....	Précipité avec I, II et III gouttes. Redissolution à partir de IV gouttes.
Chomel.....	Précipité abondant avec I, II, III, IV et V gouttes. Redissolution à partir de VI gouttes.
Grande Grille..	Pas de précipité avec I, II, III et IV gouttes. Précipité abondant avec V gouttes. Redissolution à partir de VI gouttes.
Hôpital.....	Précipité abondant avec I, II, III, IV et V gouttes. Redissolution à partir de VI gouttes.
Prunelle.....	Précipité avec I et II gouttes. Redissolution à partir de III gouttes.
Lardy.....	Précipité abondant avec I et II gouttes. Redissolution à partir de III gouttes.
Lucas.....	Précipité avec I et II gouttes. Redissolution à partir de III gouttes.

Dans une seconde série d'expériences, Salignat et Chamagne ont recherché les colloïdes contenus dans les eaux de Vichy, par la méthode du transport électrique.

Dans un tube en U rempli d'eau à examiner, on fait arriver un électrode à chacune des extrémités libres. Après 24 heures de passage du courant, le liquide prélevé au pôle positif a constamment donné un précipité

avec un nombre de gouttes d'hydrate de fer correspondant à celui du tableau précédent. Le même liquide prélevé au pôle positif n'a rien donné avec le sulfure d'arsenic colloïdal. Le liquide prélevé au pôle négatif n'a rien donné avec aucun de ces deux réactifs. Les auteurs en concluent qu'il s'agit bien de colloïdes électronégatifs et que ceux-ci se sont transportés au pôle positif.

Les recherches que nous avons personnellement poursuivies à l'ultramicroscope ont pleinement confirmé les conclusions de ces auteurs, et sur l'absence de colloïdes dans l'eau des Célestins, et sur le signe électronégatif des colloïdes des eaux de Vichy.

Ces très intéressantes expériences auraient pu l'être encore davantage si les auteurs avaient étudié l'eau de Vichy, le jour même de son prélèvement au griffon ; les résultats auraient probablement été différents.

De plus, quelle était la nature de ce dépôt très léger, blanc jaunâtre, qui fut trouvé au fond de tous les filtres et sur lequel ne nous est donné aucun renseignement ? N'est-il pas à présumer que c'était en grande partie de l'oxyde de fer, dont une solution d'acide salicylique dans l'alcool eut aisément permis de révéler la présence ?

L'ensemble de la méthode pèche par ce fait qu'elle demande trop de temps (huit jours), pour expérimenter sur un milieu aussi changeant que les eaux minérales.

Elle ne saurait être employée pour étudier l'évolution des colloïdes dans les eaux de Vichy, ce qui, en définitive, est la notion qui a le plus d'intérêt.

Nous verrons combien est plus pratique la recherche de l'action décomposante sur l'eau oxygénée.

§ 4. — Etude des colloïdes dans les eaux de Vichy à l'aide de l'ultramicroscope

(Recherches personnelles).

Nous avons en premier lieu cherché à appliquer à l'étude des colloïdes des eaux de Vichy l'examen ultramicroscopique.

Nos premières recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Gastou à l'hôpital St-Louis, sur de l'eau de Vichy transportée, puis nous sommes allé les poursuivre à Vichy même.

1° **Principe de la méthode.** — Les colloïdes échappent à la visibilité microscopique, moins parce qu'ils sont trop transparents, que parce que leurs dimensions sont trop réduites, le diamètre des grains les plus gros ne dépassant jamais 1/2 μ.

Depuis l'emploi de l'ultramicroscope, on est à même de constater leur existence, de les voir, mais non de les étudier dans leur forme et leurs dimensions relatives. Néanmoins une telle étude est déjà fort instructive.

L'ultramicroscope est basé sur le principe grâce auquel les fines particules de l'air apparaissent lumineuses, sur le trajet du rayon de soleil qui vient à traverser une chambre obscure. Les particules diffractent la lumière avec une intensité d'autant plus grande que plus vive est la source éclairante.

Il en est de même des étoiles que nous n'apercevons dans la nuit que parce que le soleil, masqué à nos regards, les rend lumineuses sur le fond noir du ciel :

ces étoiles ont cependant un diamètre de visibilité inférieur au pouvoir séparateur des plus grands télescopes.

Eclairage latéral, protection contre les rayons lumineux étrangers, très forte puissance éclairante, tels sont les éléments fondamentaux de l'ultramicroscope. Les colloïdes nous apparaîtront comme des points excessivement brillants sur fond noir.

2° **Appareil employé.** — Ce n'est pas ici le lieu de dire comment, de progrès en progrès, l'ultramicroscope est devenu un instrument des plus pratiques, dont l'utilisation se répand chaque jour davantage.

On trouvera dans le travail de Cotton et Mouton, précédemment cité, et dans le livre que M. Gastou (1) a consacré à ce sujet, tous les renseignements nécessaires. L'appareil dont nous nous sommes servi est celui de Leitz (de la maison Cogit) avec lampe Nernst.

3° **Causes d'erreurs**. — Avant d'aborder nos résultats obtenus avec l'eau de Vichy, il nous faut dire quelques mots du nettoyage des lames de verre, et de quelques précautions à prendre pour se mettre à l'abri des erreurs d'interprétation.

Celles-ci sont d'autant plus faciles à commettre que l'eau examinée présente moins de points de repère à l'examen ultramicroscopique.

Il faut d'abord se méfier des granulations de l'huile de cèdre employée pour l'objectif à immersion. Quand le

(1) Gastou. *L'ultramicroscope*, Paris, Baillière, 1910.

point est mis sur ce milieu, on voit quelques granulations mobiles. Relativement peu nombreuses, elles sont reconnaissables à leur répartition en hauteur sur plusieurs étages. On aura vite fait de s'apercevoir de l'erreur et il suffira de descendre davantage l'objectif.

En second lieu, soit sur la plaque, soit sur la lamelle, faisant corps avec elle et apparaissant comme des accidents de surface ou de fines poussières, se voient souvent des traînées de points excessivement brillants, très régulièrement répartis. Entre ces traînées se détachent des bandes noires ou des disques noirs, taillés comme à l'emporte-pièce.

D'autres fois on est en présence d'un réseau rappelant si bien des figures de coagulation qu'il faut l'invraisemblance de tels phénomènes dans l'eau distillée, leur intime union avec la lame ou la lamelle, la différence à faire subir à la mise au point pour trouver des colloïdes mobiles, pour se rendre compte de leur véritable signification.

M. Daniel ne nous semble pas s'être suffisamment mis à l'abri de ces apparences trompeuses : « Les agglomérations « de granules immobiles, vaguement répartis en une traî- « née qui traverse la préparation : les amas en forme de « nids autour d'un espace vide » dont il parle page 102 nous semblent appartenir non à la couche inférieure de l'eau examinée, comme le pense cet auteur, mais aux impuretés ou imperfections de la lame porte-objet ou de la lamelle.

Aussi un nettoyage très attentif est-il nécessaire, surtout pour l'étude des colloïdes dans les eaux.

Nous relevons dans Cotton et Mouton (*loc. cit.*) les

conseils suivants : « le nettoyage avec un tampon de « coton sec très propre est tout à fait insuffisant (p. 73). « Il ne réussit qu'à aligner les particules attachées à la « surface du verre et à les rendre lumineuses. On « doit recourir à un nettoyage chimique qui consiste en « lavages successifs au permanganate de potasse addi- « tionné d'acide sulfurique, à l'eau régale et à la potasse « caustique, alternant avec des rinçages à l'eau distillée : « le dernier rinçage doit être très prolongé et la glace « mise à sécher à l'abri des poussières. »

Ce nettoyage chimique peut être remplacé par la précaution suivante : on verse sur la surface de la lame, une mince couche de collodion qui fixe les poussières et dissout les matières grasses; cette couche, arrachée brusquement, laisse une surface à peu près parfaite.

Comme lamelles, on peut utiliser des lames minces de mica fraîchement clivées et découpées aux ciseaux sans avoir été touchées.

Mais peut-être le mieux est-il, à notre avis, de s'habituer aux imperfections des lames, et de s'en servir au contraire comme plans de repère à éviter dans la mise au point. On fuira toute apparence de rangée géométrique et on se donnera comme règle de ne jamais accepter une mise au point, qu'elle ne présente au moins un grain mobile dans le champ du microscope.

Ces questions de technique, sans intérêt pour les examens de préparations organiques, revêtent par l'étude des colloïdes des eaux minérales, une importance de tout premier ordre.

4° **Les colloïdes dans les eaux de Vichy.** — Exami-

nons une eau de Vichy, de la source de l'Hôpital, par exemple, quelques minutes après son émergence.

Nous n'avons pas vu qu'il y eut un réel avantage à faire subir aux échantillons une centrifugation préalable.

On fait un léger prélèvement avec une fine pipette de verre stérilisée : on laisse tomber une goutte du liquide entre lame et lamelle et l'ensemble est porté sur la platine de l'ultramicroscope.

Sur le fond noir apparaissent un grand nombre de points brillants, très fins, animés de mouvements rapides ; quelques-uns sont plus gros et revêtent des formes d'apparence cristalline.

Les grains apparaissent plus ou moins serrés les uns contre les autres, dans un mouvement perpétuellement imprévu, avec des zig zag déconcertants.

Ces mouvements browniens, si curieux, ont été maintes fois décrits. M. V. Henri a pu même en tracer la reproduction cinématographique (1).

Conclusions. — L'étude comparative des échantillons des sources principales de Vichy nous a permis les conclusions suivantes :

L'eau neuve de l'Hôpital ou de la Grande Grille présente de nombreux grains ultramicroscopiques brillants, mobiles ; l'eau native des Célestins n'en contient que fort peu.

L'eau ancienne de l'Hôpital ou de la Grande Grille contenue dans les bouteilles du commerce, ne présente presque plus de granulations à l'ultramicroscope.

(1) V. Henri. Etude cinématographique des mouvements browniens, *CRAS*, 18 mai 1908.

L'étude de ces eaux à l'ultramicroscope ne permet pas une précision plus grande, car nous manquons encore de procédé pratique de mensuration du nombre des granulations colloïdales.

Par quels chiffres la différence exacte se traduit-elle entre les colloïdes des sources de l'Hôpital, de la Grande Grille, des Célestins, au point de vue de leur nombre et de leur grosseur ?

Les eaux minérales embouteillées contiennent-elles plus ou moins de granulations brillantes que l'eau distillée, l'eau de puits, l'eau de rivière ? l'ultramicroscope ne nous permet pas de le dire. Cette méthode d'examen a l'énorme inconvénient de ne nous renseigner ni sur la grosseur des grains, ni surtout sur leur nombre.

Grosseur des grains. — La grosseur des grains est à peu près impossible à établir, car on ne peut se baser sur leur degré de luminosité, pour lequel de trop nombreux facteurs interviennent, notamment la différence entre l'indice de réfraction du granule et celui du liquide dans lequel il baigne.

Pour se faire une idée de leur dimension, il faudrait, celle-ci étant supposée constante, pouvoir recourir à la recherche du poids sec de la substance contenue en suspension colloïdale, dans un volume donné de liquide et comparer avec le nombre de granules contenues dans ce même volume.

Ce procédé est inapplicable à des mélanges complexes comme les eaux minérales, où le poids sec est fait en majorité de corps existant dans l'eau à l'état de dissolution.

Nombre des granulations. — La méthode présente une autre difficulté insurmontable. Il est impossible de

compter le nombre de granules, à cause des mouvements dont ils sont animés, et de leur grande quantité dans certains cas.

On peut parer à l'inconvénient de leur grand nombre en employant la méthode de Siedentopf et Zsigmondy, qui consiste à chercher la dilution nécessaire à faire subir au liquide examiné pour qu'un espace donné ne contienne plus que de 2 à 4 granules.

Mais comment élucider la complication que donneraient aux mesures les mouvements browniens, qui parfois rappellent ceux des étoiles filantes dans le ciel, par la grande rapidité avec laquelle ils traversent le champ du microscope.

5° **Signe électrique négatif.** — L'ultramicroscope ne nous a servi qu'à une constatation précise : celle du signe électrique négatif des colloïdes de l'eau de Vichy. Ce fait est venu confirmer les observations que Salignat et Chamagne (*loc. cit.*) avaient faites sur cette eau, au moyen du tube en U à électrolyse.

Ces auteurs avaient reconnu la formation dans la branche positive, d'un trouble très marqué au passage du courant, tandis que la branche négative restait particulièrement claire.

Contrairement aux éléments des solutions électrolytiques, qui se dissocient au passage du courant électrique et vont, les uns au pôle positif, les autres au pôle négatif, les corpuscules colloïdaux se transportent en masse vers le pôle de signe électrique opposé au signe de l'électricité dont ils sont chargés.

Voici comment nous avons opéré :

Entre lame et lamelle, de chaque côté de la goutte d'eau, qui se trouve, de ce fait, augmenter d'épaisseur, on dépose une bande de papier filtre, qui s'imbibe du liquide à examiner.

Sur l'extrémité du papier, qui doit dépasser largement la lamelle, on met des deux côtés un morceau de papier d'étain légèrement froissé. Ces deux petits conducteurs recevront, l'un, le pôle positif, l'autre, le pôle négatif d'un fil électrique, branché comme un appareil d'éclairage ordinaire.

Mais le courant employé de la sorte, sans autre précaution, serait trop fort et son passage occasionnerait des troubles dans le circuit ; on doit prendre soin d'interposer, sur son trajet, une lampe en dérivation, qui s'allumera à l'installation du courant, servant ainsi d'avertisseur.

Inversion du courant. — Veut-on inverser le courant, il suffit de faire la transmutation des pôles en croisant, devant l'ultramicroscope, les fils électriques.

Dans l'interprétation, il conviendra de se méfier des « courants de préparation », souvent provoqués par la grande quantité de liquide dont il est nécessaire d'inonder la lame.

Dès que le courant se met à passer, les granulations mobiles semblent impressionnées, elles prennent une direction indécise, souvent inverse de celle qu'elles prendront au bout de quelques secondes et qui est la seule dont il faudra tenir compte.

Les colloïdes de l'eau de Vichy se dirigent vers le pôle positif, que l'on distingue du pôle négatif en ce qu'il rougit le papier bleu de tournesol. Ils sont donc chargés d'une électricité de signe négatif.

Si l'on inverse le courant, après quelques secondes, pendant lesquelles les grains continuent à se diriger en foule dans le sens précédent, brusquement ils font volte-face pour ne plus dévier de leur direction définitive.

Cette constatation du signe électro-négatif des colloïdes de l'eau de Vichy, n'est pas une constatation négligeable. Retenons ce caractère important. Mais d'une façon générale, les renseignements donnés par l'ultramicroscope étaient trop vagues, dans l'ensemble, pour que nous puissions utiliser largement cette méthode.

Pour étudier comparativement les sources vis-à-vis les unes des autres, pour aborder la question de l'évolution des colloïdes dans le temps, pour rechercher leur nature et les conditions de leur existence, il fallait une méthode autre que celle qu'avaient employée MM. Salignat et Chamagne, autre que l'examen à l'ultramicroscope, il fallait recourir à la décomposition de l'eau oxygénée, et instituer de toute pièce un processus expérimental qui rendit pratiques les observations.

C'est cette nouvelle méthode que nous allons étudier maintenant et qui déjà nous a fourni des résultats inespérés.

§ 5. — Décomposition de l'eau oxygénée

(Recherches personnelles).

Conditions expérimentales

L'étude de la décomposition de l'eau oxygénée par les eaux minérales, n'a encore été, à notre connaissance, l'objet d'aucun travail d'ensemble.

Cependant, cette réaction était la première à laquelle personnellement nous devions penser pour l'étude des colloïdes dans les eaux minérales, puisqu'elle sert au dosage des métaux colloïdaux, par la détermination de leur pouvoir catalytique.

Par suite de la trop faible quantité d'eau minérale employée et peut-être d'autres causes, cette méthode n'avait donné à M. Daniel, expérimentant sur l'eau d'Enghien, que des résultats très précaires.

Nous avons dû rechercher par tâtonnements, quelles étaient pour l'utilisation pratique du procédé, les meilleures conditions de dilution, de température à l'étuve, et de temps que l'on devait employer.

Réactifs employés. — *L'eau oxygénée* est une combinaison d'O et de H^2O qui répond, dans toute sa pureté, à la formule H^2O^2.

Découverte par Thénard en 1818, pendant longtemps elle ne fut qu'un objet de curiosité pour les chimistes, pour devenir, à la fin du siècle dernier, un des corps les plus utilisés dans le domaine thérapeutique.

On trouvera sur ce sujet, dans la thèse de M. Cou-

drain (1), toutes les indications désirables, contentons-nous de celles qui peuvent intéresser directement notre sujet.

L'eau oxygénée utilisée en thérapeutique, est une solution de H^2O^2 dans l'eau distillée, à des titres divers et souvent non titrée, contenant une plus ou moins grande quantité d'acide qu'on lui ajoute pour sa conservation.

Les pharmaciens, pour l'obtenir, se servent en général du perborate de soude, poudre blanche qui, dissoute dans un litre d'eau chaude, donne une eau oxygénée, à trois volumes. On peut la concentrer à l'aide de l'acide citrique pulvérisé.

Les nombreuses impuretés de ce corps, qui nuisent à sa conservation, lui font préférer, pour les recherches de laboratoire semblables aux nôtres, l'eau oxygénée, que l'on peut obtenir en diluant avec de l'eau distillée, en quantité voulue, le perhydrol de Merck ou H^2O^2, à l'état de pureté, vendu dans des flacons bouchés à la paraffine.

Cette solution reste très stable, et les variations sont presque insensibles d'un jour à l'autre.

Nous l'avons employée en général à 10/00.

Permanganate de potasse. — Nous nous sommes servi, pour doser l'eau oxygénée que nous mélangions avec l'eau minérale, du permanganate de potasse.

Ce procédé classique, extrêmement sensible, est basé sur la réaction suivante :

$$5H^2O^2 + 2MnO^4K + 3SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + H^2O^2 + SO^2$$

(1) Coudrain. *L'eau oxygénée et ses applications thérapeutiques.* Thèse Paris, 1905.

D'après cette formule, 2 molécules de permanganate de potasse correspondent à 5 molécules d'eau oxygénée.

Calculs. – Pour arriver à un dosage rigoureux du titre en eau oxygénée des mélanges examinés, on peut avoir recours aux calculs suivants.

La seule condition est d'employer une solution de permanganate de potasse rigoureusement titrée : celle que nous avons employée était au millième.

La formule ci-dessus nous apprend que

315 gr. 96 de MnO^4K correspondent à 169 gr. 6 d'H^2O^2

1 gr. MO^4K correspond à $\frac{169,6 \times 1}{315,96}$ H^2O^2 ou à 0,536 H^2O^2.

Deux procédés peuvent être employés dans le processus expérimental des dosages.

Le premier, celui de M. Daniel et qui servit à ces premières expériences, est *défectueux*. Du reste, ce n'est pas celui que l'on emploie généralement pour le dosage des métaux colloïdaux.

Il consiste à compter le nombre de centimètres cubes de la solution eau minérale-eau oxygénée, nécessaires pour décolorer une quantité donnée, dans l'espèce 5 cent. cubes de permanganate de potasse, acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le titrage repose sur la formule suivante :

$$\frac{5 \times 0,000536}{n} \text{ ou } \frac{0,002680}{n}$$

qui indique la quantité d'eau oxygénée par cent. cube du mélange.

Plus n est grand, c'est-à-dire plus on doit verser de la solution à examiner pour arriver à la décoloration du

permanganate, plus le titre de cette solution en eau oxygénée est faible.

La seconde méthode est celle qui a servi pour tous les résultats que nous donnons plus loin. Elle consiste (1) *à mesurer le nombre de cent. cubes d'une solution de permanganate de potasse à 1/1000 qu'il faut verser pour colorer légèrement, et d'une façon persistante, une quantité donnée, par exemple, 5 cent. cubes du mélange à examiner, acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique.*

Pour des examens délicats comme tous ceux qui concernent les recherches catalytiques, ce procédé est infiniment supérieur au précédent et doit, de beaucoup, lui être préféré.

Chaque cent. cube du mélange à examiner contient en eau oxygénée

$$\frac{0.000536 \times n}{5} \text{ ou } \frac{0.0536 \times n}{5}$$

pour 100 d'eau oxygénée.

Ainsi, moins on verse de permanganate, plus est grande la quantité d'eau oxygénée qui a été décomposée.

Dans la pratique, surtout si l'on emploie cette dernière méthode, on peut se passer de tous ces calculs. Le titrage en poids de H^2O^2 du mélange eau minérale + eau oxygénée, n'est pas indispensable, car en général, *on opère par comparaison avec un mélange, eau oxygénée eau distillée*, et l'on fait plusieurs examens différents dans le même temps et les mêmes conditions.

(1) V. Henri. Mesure du pouvoir catalytique des métaux colloïdaux. *C. R. Soc. biol.*, 1906, p. 1040.

Il suffit donc de mentionner le nombre des cent. cubes de permanganate versés.

On le sait exactement proportionnel au poids de H^2O^2 qui reste dons la solution : la rigueur des résultats n'a pas à en souffrir, et leur exposition gagne beaucoup en clarté.

L'essentiel, c'est de recourir à des dilutions de permanganate de potasse et d'eau oxygénée bien appropriées ; ainsi, pour partir d'un chiffre variant entre 22 et 30 cent. cubes de permanganate, on aura avantage à se servir des solutions titrées de la façon suivante :

Permanganate de potasse au millième.

Eau oxygénée (perhydrol de Merck) au dixième.

La quantité d'eau minérale à faire agir sur 5 cent. cubes de la nouvelle solution d'eau oxygénée à 1/10, devra être assez forte, si l'on songe que l'eau de Vichy ne contient guère que quelques milligrammes par litre

Influence de la quantité d'eau minérale employée sur la décomposition de l'eau oxygénée.

H^2O^2	EAU MINÉRALE	EAU DISTILLÉE	EX. DE SUITE	1/2 HEURE APRÈS.	UNE HEURE APRÈS.
5cc.	50		23.5	7	1.7
»	40	10	24	9.3	3.2
»	30	20	23.7	11.2	5.1
»	20	30	24	14	9.4
»	10	40	23	20	18.2
»		50	23	22	21.5
					Etuve 39°

de substances susceptibles de se présenter à l'état colloïdal, et encore que cette petite quantité se trouve encore en partie, à l'état de dissolution.

Le tableau précédent montre l'influence de la quantité d'eau minérale employée sur la rapidité de décomposition de l'eau oxygénée, recherchée une demi-heure et une heure après à l'étuve à 39°.

Remarquons, en passant, que l'examen de suite de la solution : « eau minérale-eau oxygénée », ne donne pas toujours rigoureusement le même chiffre, bien qu'on se serve des mêmes solutions : cela tient à la difficulté de faire des prélèvements volumétriques parfaits. Toutes les causes d'erreurs ont leur répercussion sur une méthode aussi sensible. On fera donc bien de toujours procéder à ce premier examen, bien que les différences soient, en général, assez minimes.

Température de l'étuve. - La température de l'étuve est un des éléments les plus importants, dans toutes ces expériences il ne laisse pas, surtout pour les recherches sur place pour lesquelles on ne dispose parfois que de peu de temps, de présenter d'assez grandes difficultés ; un écart très faible entraînant des résultats sensiblement différents.

Les étuves à air dont la température est entretenue par un courant d'eau circulant dans l'épaisseur des parois, sont assez difficiles à régler.

D'autre part, le liquide à examiner demande à se mettre à la température de l'étuve un temps plus ou moins long suivant sa température initiale.

Pour obvier à ce second point, on peut chauffer légè-

rement les eaux trop froides avant de les porter à l'étuve ; puis attendre une demi-heure ou trois quarts d'heure, que les échantillons soient à la température voulue.

Pour remédier à la difficulté parfois d'avoir une étuve bien réglée, on pourra faire toujours plusieurs examens en même temps, en prenant pour terme de comparaison l'action décomposante de l'eau distillée par exemple, ou d'une eau minérale embouteillée.

Importance de la température de l'étuve.

		DE SUITE	1/4 D'HEURE	1/2 HEURE	1 HEURE
T° 37°	Eau distillée.....	29	28	27.6	26.5
	Hôpital embouteillé.	28.2	27.2	27	26
	H. bouilli	28.7	15	6	1.7
T° 25°	Eau distillée.... ...	28.8	27.5	27	27
	H. embouteillé.....	28.4	27.1	26.9	26.5
	H. bouilli.....	2.91	21	15	11

L'étuve la plus pratique pour le genre des recherches que nous avons poursuivies, est l'étuve à eau ; les échantillons à examiner sont déposés dans des bouteilles cachetées et plongées dans l'eau de l'étuve.

Dans les deux tableaux précédents sont inscrits comparativement les chiffres obtenus à l'étuve à 37° et ceux obtenus à l'étuve à 25°.

La solution d'eau oxygénée était particulièrement forte dans cette expérience.

Moment des examens. — Tous les examens dont nous donnons ici le relevé ont été faits :

De suite.

Un quart d'heure après.

Une demi-heure après.

Une heure après.

Si nous ne les transcrivons pas toujours, c'est qu'on peut se contenter, pour certains d'entre eux, des chiffres qu'on observe au bout d'une heure en les consignant par exemple, sous la forme suivante :

[23 — 6].

Le premier chiffre étant le nombre de centimètres cubes de permanganate nécessaires pour colorer 5 cent. cubes du mélange, de suite après l'addition de H^2O^2 ; le second indiquant le nombre de cent. cubes nécessaires au bout d'une heure pour atteindre le même résultat.

Au-delà de ce temps, la réaction s'est considérablement ralentie, déjà les différences sont constantes et très marquées. Si l'on attend un peu plus, les chiffres ne changent plus que tout à fait lentement, tout en continuant à se modifier dans le même sens.

Voici de quelle façon nous avons l'habitude de procéder.

L'étuve est réglée à 37°.

Nous prenons un flacon dans lequel nous déposons 50 cent. cubes de l'eau à examiner, bouchons le flacon et le portons à l'étuve pendant une demi-heure, ou jusqu'à ce que le liquide soit arrivé à la température voulue.

A ce moment, nous prenons notre flacon, nous observons l'heure et versons 5 cent. cubes d'eau oxygénée.

Un premier prélèvement de 5 cent. cubes du mélange

est fait aussitôt, après légère agitation. Le flacon est reporté à l'étuve, et les 5 cent. cubes sont dosés, après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Pour les examens suivants nous les faisons :

Le deuxième prélèvement 15 minutes après.

Le troisième une demi-heure après.

Le quatrième une heure après.

Si la décomposition de l'eau oxygénée a été très forte, la simple agitation développe dans le mélange un nuage blanc, extrêmement opaque, qui disparaît rapidement, à mesure que les bulles d'oxygène qui le formaient, s'échappent du liquide.

En organisant son temps de manière à ce que deux dosages ne tombent pas à la même minute, on peut en poursuivre plusieurs dans le même temps.

Telle est cette méthode, qui, bien réglée, donne une marge si étendue de chiffres que l'on finit par ne plus guère faire attention qu'aux écarts relativement importants.

Les résultats sont d'une constance remarquable à quelques dixièmes de degré près.

Nous allons du reste nous en rendre compte en abordant l'exposé des expériences que nous avons faites et maintes fois répétées.

A. — Différence d'action sur l'eau oxygénée des principales sources de Vichy, quelques instants après leur émergence.

Donnons d'abord quelques chiffres obtenus avec l'eau distillée, dans le cours de nos expériences.

Action de l'eau distillée sur l'eau oxygénée.

50cc. eau distillée + 5cc. H^2O^2 étuve T° 37°	
DE SUITE.	AU BOUT D'UNE HEURE.
21.1	19.9
22	20.3
24	22.1
21.4	20.5
21.3	20.5

Les eaux de Vichy que nous avons examinées sont les trois plus importantes, l'Hôpital, la Grande Grille et les Célestins.

Des autres nous ne dirons rien pour le moment. Nous les avons examinées, mais n'avons pas encore donné à nos expériences le contrôle rigoureux que nous avons fait subir aux autres.

Pour les trois sources citées plus haut, nous ne pouvons mieux faire que de présenter le tableau suivant, choisi de préférence à d'autres, en raison des garanties qu'il offre de contrôle réciproque. Nous comptons reprendre prochainement ces expériences dans le but d'établir des constantes moyennes absolues pour le pouvoir catalytique des différentes sources de Vichy.

Action sur l'eau oxygénée des sources principales de Vichy, quelques instants après l'émergence (étuve à 37°; 50cc eau min. 5cc H^2O^2)

	DE SUITE	1/4 HEURE	1/2 HEURE	1 HEURE
Hôpital.....	23	17.5	13.2	7
Grande Grille.....	23	19,8	16.3	12.4
Célestins.....	22.4	20.5	20	19
Eau distillée..... ...	22.5	20.6	20 2	20
Eau embouteillée.....	22.5	20.2	19.5	19.4
Hôpital (CO^2) (1)	22.6	20.5	19	16

Il ressort de ce tableau, qu'entre les trois sources que nous avons examinées, existent des différences considérables, au point de vue de la décomposition de l'eau oxygénée.

L'eau d'Hôpital arrive en tête, un grand nombre d'expériences nous ont toujours fait trouver un écart sensible entre elle et l'eau de la Grande Grille, qui vient après.

L'eau des Célestins, quelques instants après l'émergence, s'est montrée toujours presque complètement dépourvue de tout pouvoir catalytique, de même qu'elle s'était montrée dépourvue de granulations à l'ultramicroscope et de précipité à l'hydrate de fer colloïdal.

C'est là une constatation d'un très grand intérêt, montrant la relation étroite qui unit ces trois méthodes d'observations.

(1) Eau d'Hôpital recueillie à l'abri de l'air et examinée sous un courant d'acide carbonique (voir p. 81).

Le tableau précédent nous montre encore la ressemblance, au point de vue catalytique, entre l'eau d'Hôpital, prélevée dans une bouteille du commerce, et l'eau distillée. Nous reviendrons sur ce résultat en étudiant l'évolution des colloïdes dans l'eau de Vichy, de même que nous parlerons en temps utile de ce que nous désignons sous la rubrique : Hôpital (Co^2).

Le pouvoir catalytique des eaux de Vichy ne s'est trouvé en rapport avec aucune de leurs constantes physiques et chimiques générales, notamment avec leur température. L'eau d'Hôpital qui arrive au griffon avec la température de 34°, agit beaucoup plus activement sur l'eau oxygénée que l'eau de la Grande Grille dont la température au griffon est de 41°8.

A quoi correspond cette décomposition de l'eau oxygénée ? est-ce à une action purement chimique, ou bien à une action de présence, comme celle dont font preuve les métaux colloïdaux ? C'est ce que nous allons étudier maintenant, en montrant que, d'une part, elle obéit aux lois logarithmiques qui caractérisent les phénomènes catalytiques, que, d'autre part, elle est liée à l'existence dans les eaux de Vichy de certaines substances à l'état colloïdal.

B. — Caractère catalytique de l'action des eaux de Vichy sur l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée est capable de provoquer trois sortes de réactions.

Elle peut entrer en combinaison avec des corps chimiques en proportions définies. Elle peut, en second

lieu, se décomposer en oxygénant certaines substances. Enfin, elle peut aussi se dissocier devant la seule présence de corps pulvérulents, n'entrant pas dans la réaction et agissant par simple voisinage (1). C'est bien ce dernier cas qui semble se passer dans la décomposition de l'eau oxygénée par les eaux minérales.

Nous en avons comme preuves :

1° *L'influence de la température de l'étuve qui prend ici une importance énorme ;*

2° L'absence de proportion définie entre les deux éléments appelés à réagir l'un sur l'autre ;

3° Enfin la possibilité pour une même quantité d'eau minérale, relativement petite (0,25 d'extrait sec), de décomposer des doses successives et assez fortes d'eau oxygénée.

Nous avons fait l'expérience de rajouter dans une première solution (composée de 50 cent. cubes eau minérale bouillie, 5 cent. cubes eau oxygénée), à chaque heure une nouvelle dose de 5 cent. cubes d'eau oxygénée. L'accumulation de l'eau oxygénée ne modifiait en rien le pouvoir catalytique ; à chaque heure, l'examen au permanganate de potasse montrait dans le mélange la disparition de presque toute l'eau oxygénée mise jusque là. Cette expérience fut poursuivie pendant cinq heures. A partir seulement de la quatrième addition de H^2O^2 se montra une légère paresse dans la décomposition de l'eau oxygénée.

Nous venons de dire que la quantité d'eau minérale

(1) Ostwald. *Grundr. d. all. Chemie*, 3. Aufl., 1899 et *Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Hamburg*, 1901.

entrant dans la réaction correspondait à 0,25 d'extrait sec, mais les substances susceptibles de se présenter à l'état colloïdal dans l'eau de Vichy ne dépassent guère 5 ou 6 milligrammes par litre et encore une certaine partie doit-elle s'y trouver à l'état de dissolution.

L'influence de la température, le caractère apparemment inépuisable de la réaction ne suffisent pas pour déclarer que cette dernière est de nature catalytique. Il faut encore que la vitesse d'action décomposante se produise suivant la *loi logarithmique*, il faut que pendant la réaction, l'expression

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

reste constante. « Dans cette expression, t indique la « durée en minutes, *a* la teneur en eau oxygénée de « la solution primitive et *x* la quantité d'eau oxygénée « décomposée au moment t (1). »

En d'autres termes, pour qu'une réaction puisse être appelée catalytique, il faut que le maximum de vitesse se produise dès le premier contact pour aller en diminuant à mesure que le temps avance.

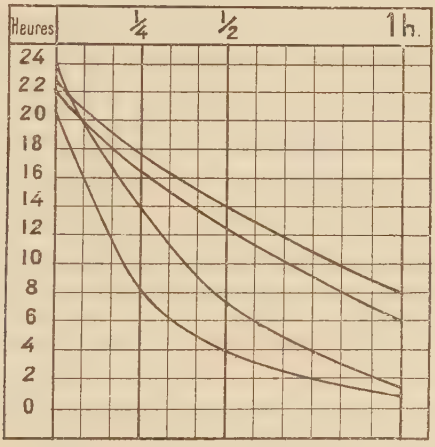
M. Salignat (2) nous fait le reproche de ne pas avoir obtenu un tracé de ce genre, dans nos expériences ; nous avons pu, grâce au procédé d'ébullition que nous verrons plus loin, reprendre une partie de nos recherches au laboratoire de physiologie de la Sorbonne ; or, M. Iscovesco, qui a bien voulu assister à ces expériences,

(1) V. Henri, *loc. cit.*

(2) Salignat. Note sur les colloïdes des eaux minérales, *C. R. Soc. biol.*, 10 février 1911.

a reconnu le caractère strictement logarithmique de la catalyse ainsi réalisée.

Ce sont bien là les caractères des phénomènes catalytiques qui marquent l'action des diastases. Certaines eaux de Vichy contiennent une enzyme qui, indépendamment des nombreuses réactions chimiques dont elles peuvent être le siège, provoque des actions analogues à celles des ferments (1).



Courbe de la catalyse obtenue.

Une nouvelle preuve du caractère particulier de cette décomposition de l'eau oxygénée réside dans le fait qu'on peut priver l'eau de son pouvoir catalytique en la faisant passer au travers d'un filtre Chamberland.

C. — Action d'arrêt du filtre Chamberland sur le pouvoir catalytique.

Les meilleures conditions expérimentales seraient

(1) Bredig. *Anorg. Fermente*, Leipsig, 1901 et Asher Spiros. *Ergebnisse der Physiologie*, Bb. I, Th. I, 1902.

certes données par l'emploi de sacs de viscose ou de collodion, mais quand il s'agit de recherches sur place, il importe d'accorder la préférence aux moyens les plus pratiques, qui n'en sont pas du reste les moins démonstratifs.

Si l'on emploie le filtre Chamberland (1), tel qu'il nous est livré dans le commerce, on doit s'attendre aux mécomptes les plus décevants.

Il est indispensable, en effet, de lui faire subir certaines manipulations pour le débarrasser de toutes les matières organiques ou autres, dont l'ont chargé les nombreux passages de main en main qu'il a pu subir. L'ébullition, pendant un quart d'heure, le bain prolongé dans une solution de formol atteindront ce résultat.

Puis on aura toujours soin de jeter la première eau qui passe ; alors seulement, le filtre, bien vérifié exempt de toute fissure, pourra être utilisé d'une façon profitable.

Nous avons employé deux procédés pour la filtration de l'eau de Vichy.

D'une part, grâce à l'obligeance des ingénieurs de la Compagnie Fermière, nous avons pu brancher un filtre sur le robinet d'émission de l'eau de la Grande Grille.

On conçoit les difficultés qu'entraîne un semblable procédé. L'écoulement est très lent, sans doute à cause

(1) Armand Gautier. Stérilisation à froid des liquides fermentescibles, *Bull. soc. chimique*, 27 juin 1884, p. 142.

Ch. Chamberland. Sur un filtre donnant de l'eau physiologiquement pure *CRAS*, t. XCIX, 4 août 1884, p. 247.

de l'encombrement du filtre par les gaz, et cette lenteur entraîne dans le service de la source une interruption qu'on ne peut prolonger impunément.

Nous avons préféré filtrer le liquide de dehors en dedans en faisant le vide à l'intérieur du filtre suivant le dispositif indiqué dans le dessin ci-dessous.

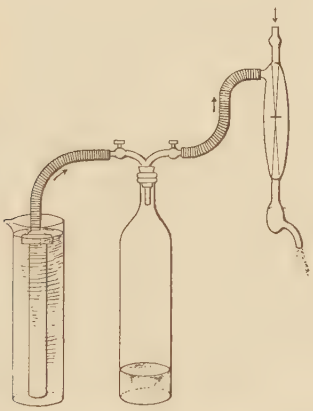


Fig. 2. — Filtrage de l'eau de Vichy sur bougie Chamberland.

Le liquide passé était recueilli dans une bouteille stérilisée, placée sur le tuyau réunissant le filtre à la trompe, suivant le dispositif des appareils qu'on utilise pour les thoracentèses.

Nous nous sommes ainsi rendu compte que le liquide avait perdu, par la filtration, la plus grande partie de son pouvoir catalytique.

La diminution, toujours très marquée, du pouvoir catalytique de l'eau minérale, après passage à travers ce filtre Chamberland, n'est cependant pas entièrement complète, comme si le filtre laissait passer les granula-

Action du filtre Chamberland. — Examen au bout d'une heure. Etuve à 37°

	DE SUITE	1 HEURE APRÈS
Eau minérale avant filtration	23	4
— après filtration.....	22.7	16.5
Action du filtre utilisé.....	23	8.3
Filtre témoin.....	23	19

tions colloïdales les plus fines, ou quelque autre chose que nous ignorons.

Si, en manière de vérification, on casse le filtre en plusieurs morceaux, pour lui faire tenir moins de place, et qu'on les mette à tremper dans 50 cent. cubes d'eau distillée additionnée de 5 cent. cubes d'eau oxygénée, cette dernière se trouve décomposée avec une force catalytique proportionnelle à celle que l'eau minérale a perdue en traversant le filtre.

La conclusion qui s'impose est la suivante : l'eau minérale examinée contient à l'état colloïdal une ou plusieurs substances douées d'un pouvoir catalytique sur l'eau oxygénée.

Nous hésitions, avant cette dernière expérience, à parler des colloïdes de l'eau de Vichy. Nous ne pouvons attribuer à autre chose le pouvoir catalytique de ces eaux.

Nous allons maintenant rechercher quelle est la nature de ces colloïdes, leur origine et leur évolution dans le temps.

D. — Le pouvoir catalytique des eaux de Vichy est dû a l'oxyde de fer.

Pour arriver à connaître la nature chimique des colloïdes trouvés dans l'eau de Vichy, le procédé ne présente aucune difficulté.

Il suffit d'examiner à ce point vue le dépôt qui est resté sur la surface extérieure du filtre, après passage d'une quantité suffisamment grande de liquide.

Pensant que les colloïdes signalés dans les eaux de Vichy devaient être, non pas quelque substance mystérieuse, mais un ou plusieurs des corps dont la chimie nous avait révélé la présence, nous avons passé en revue ceux qui pouvaient être susceptibles de revêtir, dans ces eaux, l'état physique colloïdal.

Notre enquête s'arrêta pour Vichy sur l'oxyde de fer (1) qui seul s'y trouve en quantité notable, l'arsenic, le manganèse, le soufre, n'y étant représentés que dans des proportions tout à fait mînimes.

Pour arriver à déceler la présence du fer, nous avons essayé notre filtre avec une *solution d'acide salicylique dans l'alcool*, qui constitue un des meilleurs réactifs du fer.

Trempé dans cette solution, le filtre examiné se colora au bout de quelques secondes, en rouge violacé. Mais quelques minutes après, cette teinte se diffusait dans le liquide et finalement, le filtre retiré laissait la solution chargée d'une belle coloration rouge violacé.

(1) Von Bemmelen. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 7, 36, 118. Neuberg et Neiman. *Biochem. Zeitschrift*, Bd. I, Heft 1, 1906.

Le kaolin du filtre contient des traces de fer. Brisé en morceaux et mis dans une solution semblable à la précédente, au bout d'un temps fort long il la colore légèrement en rouge vineux ; mais la teinte est très faible et ne peut être mise en parallèle avec la précédente, ni comme rapidité d'apparition, ni comme intensité.

Pour vérifier ce fait, nous avons voulu examiner l'influence que pouvait avoir sur le pouvoir catalytique de l'eau minérale, l'adjonction d'un *solvant du fer*, dans l'espèce *le tartrate de soude et de potasse.*

Après nous être assuré que son action était nulle sur l'eau oxygénée, nous avons mis ce composé, à saturation dans l'eau minérale.

Celle-ci, à l'examen, avait perdu presque complètement son pouvoir décomposant.

Les colloïdes de l'eau de Vichy, qui lui confèrent son action décomposante sur l'eau oxygénée, sont donc en très grande partie, composés par du fer.

En se basant sur le signe électro-négatif des colloïdes des eaux de Vichy, M. Salignat a cru pouvoir affirmer que l'oxyde de fer ne pouvait y jouer aucun rôle, parce qu'il était toujours de signe électro-positif.

En effet, l'étude systématique du signe électrique des différentes substances susceptibles de se présenter à l'état colloïdal a fait distinguer celles-ci en colloïdes négatifs et colloïdes positifs (Stodel, Henri et Mayer) : une table a été dressée sur laquelle il est facile de voir que l'hydrate ferrique figure parmi les colloïdes positifs.

Dès la première séance de la Société de biologie qui suivit celle où M. Salignat avait apporté cet argument,

M. L. Lapicque, dans une observation à propos du procès-verbal (11 février), lui répondit avec preuves à l'appui :

« L'hydrate ferrique n'a point de signe qui lui soit « propre ; son électrisation varie avec les conditions de « milieu lors de sa préparation, c'est-à-dire paraît dépen- « dre essentiellement de l'adsorption d'ions H ou OH. « Donc, à priori, rien ne s'oppose à ce qu'il y ait dans « l'eau de Vichy, du fer colloïdal électro-négatif. »

Huit jours après, voici ce que nous ajoutions sur le même sujet :

« . . . Le signe des colloïdes dépend des ions libres qui se trouvent dans la solution (Biltz, Van Bemmelen, Perrin, Hardy) . . . Au début de nos recherches, nous avons du reste vérifié que quelques gouttes de perchlorure de fer, dans un litre d'eau de Vichy filtrée, provoquaient l'apparition à l'ultramicroscope, pendant les jours suivants, de granulations et petits cristaux électro-négatifs. »

Retenons donc que c'est l'oxyde de fer qui constitue apparemment la presque totalité des colloïdes des eaux de Vichy et leur confère leur pouvoir catalytique.

Malgré les réserves que nous avons faites un peu plus haut, on doit pratiquement considérer le fer comme intervenant presque seul, car, nous le verrons dans un instant, l'histoire des colloïdes dans les eaux de Vichy, est calquée sur l'évolution de l'oyde de fer, dans ces eaux.

E. — Caractère temporaire du pouvoir catalytique des eaux de Vichy

Lorsqu'on examine de jour en jour, à partir de celui de l'émergence, une eau minérale douée de pouvoir catalytique, on voit celui-ci diminuer avec une rapidité pour le moins inattendue, et sur laquelle ni la précipitation par l'hydrate de fer colloïdal, ni l'examen ultramicroscopique ne nous avait donné de renseignement.

L'étude du pouvoir catalytique des eaux de Vichy anciennes, c'est-à-dire de celles qu'on trouve dans les bouteilles du commerce, montre très nettement la différence

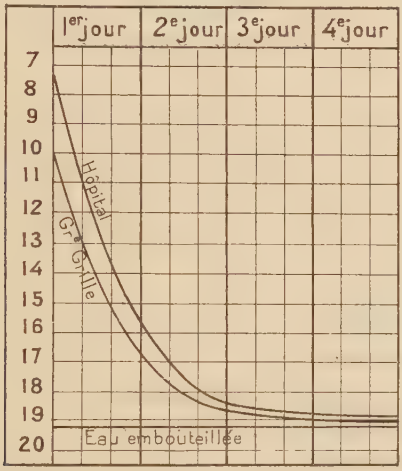
Absence de pouvoir catalytique dans l'eau ancienne.

EXAMEN 1 HEURE APRÈS	
Hôpital ancien.	Grande Grille ancienne.
23 — 18	23 — 18.4
23 — 18.5	23 — 18.5
28.2 — 26	28.4 — 26.5
28.4 — 26.5	28 — 26.2

qui les sépare des eaux neuves, autrement dit de celles que l'on peut examiner quelques heures après leur émergence.

Mais que le passage du très grand pouvoir catalytique de l'eau neuve au très faible pouvoir de l'eau ancienne fut si rapide, c'est là un élément vraiment nouveau et qui nous intéressa vivement.

Le pouvoir catalytique des eaux de Vichy disparaît avec une rapidité si grande, qu'au bout de 24 heures, il n'en reste plus que le quart, et au bout de deux jours, la quinzième partie environ.



Evolution du pouvoir catalytique avec le temps.

Evolution du pouvoir catalytique de l'eau de Vichy.

	HÔPITAL	GR. GRILLE	H. EAU ANC.	EAU DISTILLÉE
De suite.....	6	10	19.8	20.3
24 heures après.....	16.5	17		
2 jours après.....	19	19.3		
3 jours après.....	19.2	19.4		

Ex. une heure après : étuve 37° (H^2O^2 = 23 de suite).

Il est très remarquable que le temps mis par le pouvoir catalytique des eaux de Vichy à disparaître, c'est-à-

dire deux ou trois jours, soit précisément celui pendant lequel on laisse déposer certaines eaux ferrugineuses avant de les livrer au commerce.

Certaines de ces eaux, si on les embouteillait de suite, se troubleraient par dépôt du fer sur les parois de la bouteille et sa remise en suspension à la moindre occasion.

Pour obvier à cet inconvénient, on les laisse déposer pendant trois jours environ, dans de grands bassins, où l'on estime qu'elles ont le temps de se débarrasser de leur fer, précipité par le départ de l'acide carbonique au contact de l'air.

Il n'y a plus alors qu'à les décanter et les embouteiller pour le commerce.

D'après cela il était à supposer qu'en saisissant l'eau avant son émergence à l'air libre, on trouverait le fer encore à l'état de dissolution sous forme de carbonate de fer ; dans ce cas, l'eau ne serait douée d'aucun pouvoir catalytique.

Il s'agissait de recueillir l'eau à l'abri des divers éléments qui amènent, à son arrivée à la surface, le changement de sa composition.

Ces éléments sont surtout *le dégagement d'acide carbonique*, *le contact avec l'oxygène de l'air*, la diminution de la température, la diminution de la pression.

Nous avons vu que la température ne nous paraissait pas avoir un rapport direct avec l'état colloïdal. Nous nous sommes borné à chercher un moyen de *recueillir l'eau à l'abri de tout changement gazeux*.

Pour arriver à ce résultat, nous avons eu recours, successivement, à *deux procédés*.

Le premier consistait à recevoir l'eau, avant tout contact avec l'air, dans des *ampoules* préalablement stérilisées et dans lesquelles le vide avait été fait.

Dans ce but, nous avions fait préparer une vingtaine d'ampoules d'une contenance de 50 cent. cubes environ, terminées à chacune de leurs deux extrémités par une pointe longue et effilée.

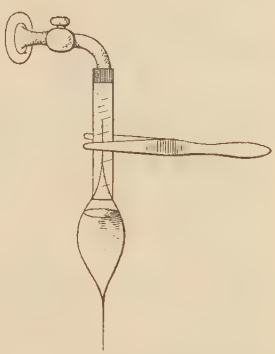


Fig. 3 — Ampoule pour recueillir l'eau minérale à l'abri du contact de l'air. Une des pointes effilées de l'ampoule (vide d'air) est mise en rapport avec le robinet de la source par un tube de caoutchouc, à travers lequel cette pointe est d'abord cassée, pour permettre à l'ampoule de se remplir ; on la ferme ensuite, sur place, à la lampe.

Pour les stériliser et faire le vide à leur intérieur, nous avions adopté le procédé suivant. Les deux extrémités étant ouvertes, nous introduisions un peu d'eau dans l'ampoule, fermions un des côtés et faisions bouillir cette eau.

La vapeur se précipitait en un jet puissant, par la pointe restée ouverte, et avant que tout le liquide n'eut disparu, nous fermions à la lampe cette dernière extrémité. La vapeur de l'ampoule se liquéfiait avec le refroidissement et donnait lieu à un vide à peu près complet.

Ce procédé, très pratique, n'est pas sans un certain danger. Deux fois, l'ouverture qui devait servir au départ de la vapeur d'eau, se trouvant ou trop étroite ou mal établie, l'ampoule éclata avec un grand bruit, projetant, en tous sens, mille éclats de verre. Nous ne signalons le

fait que pour attirer l'attention et faire prendre garde à cette imprudence.

Arrivé à la source, nous aurions voulu puiser profondément dans la vasque, ou bien au centre d'un fort jet donné par quelque robinet de la canalisation souterraine, mais des inconvénients, on le conçoit, auraient pu en résulter pour le débit de la source. Nous avons dû puiser notre eau au centre du jet qui s'échappe du robinet de surface, branché sur la colonne montante de l'eau (Hôpital), à quelques centimètres du niveau supérieur qu'elle atteint dans la vasque. L'eau coulant sans discontinuer, nous réunissions intimement une des extrémités de l'ampoule au robinet, au moyen d'un tube de caoutchouc empêchant les dégagements et échanges gazeux avec l'extérieur ; puis nous fermions de suite notre ampoule à l'aide d'une lampe de plombier.

Voulant nous entourer de toutes les garanties, nous poursuivions (au laboratoire) les réactions sur l'eau oxygénée, sous un courant d'acide carbonique.

Nous déversions 50 cent. cubes de notre liquide dans un flacon à trois tubulures, mis en communication avec

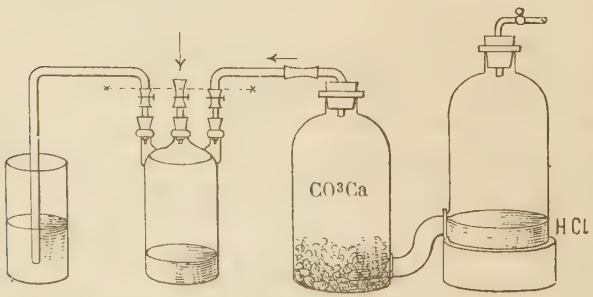


Fig. 4. — Appareil pour l'examen de l'eau de Vichy sous courant d'acide carbonique.

un appareil à acide carbonique. Ce même flacon, dans lequel nous versions 5 cent. cubes H^2O^2, était ensuite porté à l'étuve.

L'examen de l'eau de nos ampoules, fait de suite après leur ouverture, nous a donné, à des jours différents, les résultats suivants :

Examen des ampoules d'Hôpital.

1 h. — H^2O^2 = 22 — étuve 37°.	
De suite.....	15.1
24 heures après...	17.9
3e jour.....	18.2
4e jour.....	18

Ce procédé n'était pas des plus pratique, et comportait des causes d'erreurs tenant au caractère plus ou moins parfait du vide obtenu, et à la difficulté de fermer les ampoules à la lampe, sans laisser pénétrer l'air à leur intérieur.

Nous en avons imaginé un second, basé sur le fait qu'une colonne liquide circulante, surprise entre deux pinces, ne doit contenir comme gaz que les siens propres, sans qu'ils aient pu subir de mélange avec l'air.

Nous nous sommes servi pour cela d'un vulgaire *tube en U* (1), à l'intérieur duquel nous faisions passer l'eau minérale coulant perpétuellement de son robinet. Une ouverture en amont permettait le déversement du trop

(1) Parmentier. *Archives générales d'hydrologie*, 1903.

plein dont la pression eut pu démonter l'appareil. Chaque branche de l'U était terminée par un tube de caoutchouc, fermé par une pince à demeure.

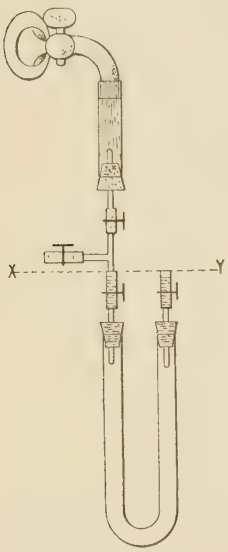


Fig. 5 —. Tube en U pour recueillir l'eau minérale à l'abri du contact de l'air. On saisit une colonne liquide entre les deux extrémités d'un tube en U.

De telles recherches poursuivies sur de l'eau d'Hôpital, nous donnèrent une décomposition d'eau oxygénée, au bout d'un heure, égale à :

Hôpital (CO^2) ..... 22,9 — 15,7
Hôpital neuf naturel 23 — 7

Ce procédé du tube en U est bien plus pratique que celui des ampoules.

Si nos résultats, bien que très concluants, n'ont pas été supérieurs c'est que sans doute nous saisissions l'eau trop près de son émergence.

Lorsque nous prélevions l'eau minérale, elle avait déjà perdu une partie de son acide carbonique dans le bouillonnement de la vasque, à quelques centimètres de la surface où nous faisions nos prélèvements.

On voit que l'absence relative de communications avec l'air extérieur diminue beaucoup le pouvoir catalytique de l'eau minérale. Ce phénomène est encore prouvé par le fait qu'un filtre Chamberland, placé à la source, c'est-à-dire branché directement sur le robinet dont nous avons parlé, ne retient que peu de fer ; mis à tremper dans une solution d'acide salicylique dans l'alcool, il lui donne une coloration relativement peu marquée.

Nous avons dès lors voulu savoir si le contact de l'air

pouvait déterminer, dans le liquide contenu dans l'ampoule, un pouvoir catalytique, et nous avons relevé les chiffres du tableau ci-dessous.

Examen de l'eau dans les ampoules ouvertes.

Examen de suite.....	23 — 17
Après 2 heures de contact avec l'air.....	23 — 9
Après 4 heures.....	23 — 8
Après 6 heures.....	23 — 12

(1 heure après ; étuve 37°).

C'est une confirmation de plus du fait que, dans les eaux de Vichy, le pouvoir catalytique est de nature essentiellement temporaire. Il apparaît dès le contact de l'air, et tend à disparaître ensuite rapidement comme si le fer, oxydé, et abandonné par l'acide carbonique qui le maintenait en dissolution, se précipitait aussitôt du liquide où il se trouvait, dès lors, en suspension instable.

Le fer se précipite rapidement dans les eaux de Vichy, on connaît la teinte couleur de rouille, des carafes qui servent, dans cette station, à transporter l'eau minérale à domicile.

CHAPITRE V

ÉBULLITION DE L'EAU DE VICHY

L'eau de Vichy ne perd pas tout son acide carbonique en arrivant à l'air libre.

Une partie reste dans le liquide, contribuant à la dissolution, sans doute, de légères quantités de fer.

En chassant cet acide carbonique de l'eau embouteillée, on pouvait espérer faire naître un pouvoir catalytique correspondant à l'oxyde de fer précipité par dissociation de nouvelles quantités de carbonate de fer.

C'est ce que nous avons essayé de réaliser en faisant bouillir l'eau de Vichy du commerce.

Nous avions tout lieu de penser qu'en faisant dégager l'acide carbonique par l'ébullition de l'eau, une certaine quantité de fer serait ainsi libérée, et pourrait conférer à l'eau une nouvelle action catalytique.

Ebullition de l'eau d'Hôpital.

EX. 1 H. APRÈS — ÉTUVE 37° H^2O^2 = 23 de suite			
	1er ex.	2e ex.	3e ex.
Avant l'ébullition	19	20.1	19.4
Après ébullition, eau filtr. sur papier	3	4.2	2.9
— eau non filtrée	5	6.7	5.4

Nous avons fait bouillir cette eau et examinions le pouvoir catalytique avant et après filtration sur simple papier filtre ordinaire.

L'expérience a donné raison à cette hypothèse. L'ébullition d'une eau minérale ancienne (Hôpital, Grande Grille), entraîne un dégagement d'acide carbonique qui blanchit l'*eau de chaux*. Cette nouvelle eau minérale une fois refroidie, possède un pouvoir catalytique relativement considérable, et qui nous a permis de continuer loin de Vichy, malgré l'absence de pouvoir décomposant sur l'eau oxygénée des eaux embouteillées, la plus plus grande partie de nos expériences.

Même, l'eau embouteillée des Célestins acquiert, par l'ébullition, un pouvoir catalytique très marqué, ce qui fait un contraste frappant avec son absence de la même eau examinée le jour de son émergence.

Le pouvoir catalytique de l'eau minérale bouillie est beaucoup plus grand que le plus fort qu'il soit possible d'observer sur les eaux de Vichy le jour de leur émergence. Plus on fait bouillir l'eau minérale pendant longtemps, plus marqué est son pouvoir décomposant sur l'eau oxygénée.

Le filtre Chamberland l'arrête en grande partie, montrant que ce pouvoir catalytique est dû à l'existence de colloïdes.

Un autre fait curieux est le suivant. Dès que l'eau de Vichy commence à bouillir, elle se met à blanchir par la précipitation des bases auxquelles l'acide carbonique était uni.

Si on filtre une partie de cette eau bouillie trouble sur papier filtre ordinaire, l'eau qui passe limpide décom-

pose davantage l'eau oxygénée que celle qui n'a pas encore été filtrée.

C'est là un phénomène étrange ; nous pensons qu'il doit provenir de l'action retardante de certaines substances retenues par le filtre sur la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, mais c'est là une interprétation que nous ne donnons que sous toutes réserves (1).

Maintenant que nous sommes arrivé à ce moment de nos expériences, voyons s'il ne nous est pas permis, déjà, d'en tirer les éléments d'une théorie générale, et d'établir les grandes lignes de l'histoire des colloïdes dans les eaux examinées.

Certains faits sont, il est vrai, d'une nature encore assez obscure ; l'influence de l'ébullition sur le pouvoir catalytique des eaux de Vichy est d'une explication difficile ; cette action de l'eau de Vichy sur l'eau oxygénée bouillie est remarquablement persistante, contrairement au pouvoir catalytique de la même eau examinée au naturel, les jours qui suivent son émergence.

Un autre fait très curieux également est l'accélération de ce pouvoir par filtration de l'eau bouillie, sur papier-filtre ordinaire.

Néanmoins, la concordance de tous ces phénomènes, pris dans leur ensemble, nous autorise à tracer, comme suit, la relation qui les unit entre eux.

(1) Trillat. Réactions catalytiques diverses fournies par les métaux. Influences activantes et retardantes, *CRAS*, 1903.

Interprétation

De l'ensemble des expériences précédentes, il résulte que les colloïdes de l'eau de Vichy sont constitués par l'oxyde de fer en voie de précipitation, et que c'est le premier temps de cette précipitation qui confère à l'eau minérale son caractère colloïdal.

Le fer arrive des profondeurs de la terre, à l'état de carbonate de fer, ou, en tout cas, il se trouve dissous dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique sous pression.

Arrivé à l'air libre, l'acide carbonique se dégage et l'oxyde de fer, seul ou entraînant avec lui d'autres éléments (arsenic, silice, etc.), précipite. Les grains, d'abord très fins, ultramicroscopiques, s'agglomèrent, puis bientôt précipitent sur les parois du récipient.

Ce dernier point peut être mis en évidence de la façon suivante ; le simple fait de secouer la bouteille, à ce moment précis du début de la précipitation de l'oxyde de fer, entraîne une légère augmentation du pouvoir catalytique. Il met sans doute en mouvement un petit nombre de granulations qui n'étaient pas encore fixées d'une manière définitive sur les parois de la bouteille.

Influence activante de l'agitation,

Étuve 37° H^2O^2 = 23 de suite	1/4 h. après	1/2 h. après	1 h. après
Hôpital de la veille remué.....	20.5	18.5	14.9
— non remué.....	21	19.6	16.5

Ainsi le fer nous apparaît, dans l'eau de Vichy, sous trois formes successives différentes :

Etat de dissolution alors que l'eau se trouve encore riche en acide carbonique.

Etat colloïdal, fin début de la précipitation : quand l'oxyde de fer, mis en liberté, se trouve à un état d'extrême division.

Etat de précipitation, alors qu'il est allé former contre les parois de la bouteille le dépôt qui, si de nouvelles couches viennent augmenter son épaisseur, formera bientôt un enduit rouge, épais et persistant.

Colloïdes artificiels. — Voulant vérifier jusqu'à quel point cette interprétation pouvait être juste, nous avons tenté de mettre en présence artificiellement, les différents éléments que nous faisons intervenir dans la formation de l'état colloïdal de l'eau de Vichy.

Nous avons essayé de former du carbonate de fer en faisant réagir, l'un sur l'autre, du *perchlorure de fer et du bicarbonate de soude*, sous un courant d'acide carbonique (1).

Il faut mettre peu de bicarbonate de soude car, en solution concentrée, il décompose l'eau oxygénée. A la proportion de 7 grammes par litre, c'est-à-dire plus que l'eau de Vichy n'en contient, nous avons vérifié qu'il n'avait sur elle aucune action. Dans cette solution de bicarbonate de soude, nous avons fait tomber une goutte de perchlorure de fer et fait barboter dans le mélange un courant de gaz carbonique.

(1) Wolff. Sur quelques peroxydates artificielles : du rôle capital du fer dans leur action, *CRAS*, I, p. 142, 781, 1217, II, p. 475.

Le liquide filtré sur papier filtre ordinaire et abandonné à l'air libre, décompose l'eau oxygénée de la façon indiquée sur le tableau ci-dessous. Le fer, d'abord à l'état

Fer colloïdal artificiel.

ÉTUVE 37° EX. 1 H. APRÈS H^2O^2 = 23 DE SUITE	
Eau + bicarb. de soude 7 gr. par litre	20.2
Eau + bicarb. de soude + perch. fer de suite	21
— au bout de 4 heures	7.8
— au bout de 24 heures	20
La même solution après ébullition	6.9
Filtrage de cette dernière sur bougie	17

de dissolution, ne décompose pas l'eau oxygénée. Au bout de 4 heures, une partie est en train de précipiter et confère à la solution un certain pouvoir catalytique. Au bout de 24 heures la précipitation est complète. Mais dans ce liquide, l'ébullition, chassant une portion de CO^2 qui maintenait un peu de fer à l'état de dissolution, fait naître un pouvoir décomposant tout à fait marqué.

Le rôle dissolvant de l'*acide carbonique* par rapport au fer apparaît très nettement lorsqu'on examine comparativement une eau minérale active, à l'air libre et d'autre part sous un courant d'acide carbonique.

Le deuxième échantillon présente toujours une décomposition moins forte de l'eau oxygénée. Autrement dit, la présence d'acide carbonique a une action retardante sur le pouvoir catalytique.

Telles sont les expériences successives, toutes enchaînées les unes aux autres, auxquelles nous nous sommes laissé guider, au fur et à mesure, par des résultats sans cesse encourageants que nous obtenions.

Dès le 14 janvier nous pouvions poser les conclusions suivantes :

« L'état colloïdal de certaines sources de Vichy, et le « pouvoir catalytique qui en dérive sont essentiellement « temporaires, et proviennent de la fine précipitation de « l'oxyde de fer hydraté, sous l'influence du dégagement « de gaz carbonique qui se produit à l'émergence ».

Nous avons vu comment ces conclusions avaient été critiquées dans la séance de la Société de Biologie du 4 février par M. Salignat, et quelles réponses nous avions faites à ses différentes objections au sujet du caractère catalytique de nos réactions et du signe électrique de l'hytrate de fer colloïdal (séance du 18 février).

Répondant à notre note justificative, M. Salignat formula le même jour de nouvelles critiques à notre interprétation.

Nous n'avons pas cru devoir le suivre devant la Société de Biologie dans sa nouvelle discussion, mais nous tenons, avant de terminer ce travail, à écarter complètement tout ce qui pourrait faire naître un doute dans l'esprit du lecteur.

Voici les objections de M. Salignat :

Pour ne pas prolonger ce débat, je me contenterai de faire une simple remarque.

L'eau oxygénée, qui se conserve assez bien en milieu acide, se décompose facilement en milieu alcalin, lorsque les circonstances sont favorables.

M. Roger Glénard réalise précisément ces conditions dans ses expériences. L'eau de Vichy, un peu acide à son émergence, devient de plus en plus alcaline par le départ du gaz carbonique, en même temps qu'il se forme divers précipités. En présence de

ces précipités, et grâce au milieu alcalin, l'eau de Vichy doit décomposer l'eau oxygénée, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir une action catalytique.

M. Glénard nous en fournit la démonstration, puisqu'en faisant bouillir l'eau ayant servi à ses expériences, et ne décomposant presque plus l'eau oxygénée, il provoque un nouveau départ de gaz carbonique et de nouveaux précipités et, par ce moyen, fait réapparaître l'action décomposante sur l'eau oxygénée.

M. Salignat a raison quand il dit que l'eau oxygénée se conserve assez bien en milieu acide. L'alcalinité de la solution est nécessaire pour toutes les recherches catalytiques. Nous croyons même qu'elle est indispensable.

Si l'alcalinité n'est pas trop forte, si par exemple elle égale celle de l'eau de Vichy, elle ne suffira pas à décomposer l'eau oxygénée.

A un litre d'eau distillée nous avons ajouté 40 gr. de bicarbonate de soude ; l'eau oxygénée subissait à l'étuve une décomposition : à un autre litre nous avons ajouté 7 grammes, sans provoquer aucune décomposition.

Si la décomposition de l'eau oxygénée relève des bases alcalines laissées libres par le départ de CO^2, comment expliquer que l'eau bouillie non filtrée, trouble par conséquent par la mise en liberté de ces bases alcalines, décompose moins fortement l'eau oxygénée que celle qui, filtrée sur papier filtre ordinaire, a retrouvé sa limpidité premièrr ?

L'eau oxygénée à 1/10 obtenue avec le perhydrol de Merck est une solution très stable, qui sert d'une façon

courante pour le dosage du pouvoir catalytique des métaux colloïdaux (1).

C'est grâce à l'alcalinité de l'eau de Vichy que nous avons pu réaliser nos différentes expériences.

Mais cette alcalinité n'est pas la cause de la décomposition de l'eau oxygénée que nous avons observée. Cette cause unique réside dans le précipité qui se forme à la suite du départ de l'acide carbonique.

En effet, l'action décomposante des eaux de Vichy sur l'eau oxygénée est en grande partie *arrêtée par le filtre Chamberland* sur lequel on la retrouve.

Si l'alcalinité de l'eau était la cause de son action décomposante, comment expliquer que cette action puisse diminuer si rapidement pendant les premiers jours qui suivent l'émergence, jusqu'à disparaître complètement, alors que l'alcalinité de l'eau minérale ne saurait qu'augmenter, à cause du départ continu d'acide carbonique.

Nous n'avons pas la prétention de dire, du premier coup, le dernier mot sur cette question si intéressante. Nous avons même insisté, plus haut, sur la difficulté d'interprétation de certains phénomènes observés par nous, pour la première fois ; notamment en ce qui concerne le pouvoir catalytique développé dans l'eau de Vichy par l'ébullition.

L'intervention de M. Salignat, dont les recherches sur les colloïdes de l'eau de Vichy, en 1907, sont bien

(1) V. Henri. Mesure du pouvoir catalytique des métaux colloïdaux *C. R. Soc. Biologie*, 1906, I, p. 1040.

connues, donne, en tous cas, aux nôtres la garantie de la plus entière nouveauté.

L'avenir ne saurait que confirmer les résultats de nos expériences, il dira si l'interprétation que nous en avons donnée se trouve correspondre à la réalité des faits.

Le 18 février, à la suite de l'intervention de M. Salignat, nous disions :

« Rien ne s'oppose donc, tant que de nouveaux faits « ne seront pas mis en lumière, à ce que nous mainte- « nions nos conclusions précédentes. »

Nous faisions suivre ces quelques lignes de considérations thérapeutiques ; nous allons y revenir bientôt, mais auparavant, qu'il nous soit permis de dire un mot de recherches scientifiques faites en dehors de nous, et antérieures à nos expériences, mais qui apportent aux conclusions que nous venons de formuler, un appoint des plus intéressants.

Action de l'ébullition sur la conductibilité électrique des eaux de Vichy. — Nous ne sommes pas les premiers à avoir eu recours à l'ébullition des eaux minérales pour des études physico-chimiques.

Dans une thèse de Lyon (1904), M. Viallier Raynard (1) ayant fait bouillir de l'eau de Vichy, a examiné ce qu'était devenue la *conductibilité électrique* par rapport à celle de la même eau avant l'ébullition.

De 39,77 qu'était cette conductibilité avant l'ébullition, elle était tombée à 35,35 pour l'eau des Célestins.

(1) Viallier Raynard. *Contribution à l'étude de quelques propriétés physiques des eaux minérales et de l'eau du Rhône.* Thèse de Lyon, 1904.

De 62,15 elle était tombée à 40,13, pour l'eau d'Hôpital.

Pour l'auteur, ces variations tiennent à la précipitation de sels sous l'influence d'une déperdition d'acide carbonique.

« Il est évident, dit-il, que des sels se sont précipités, « qui étaient dissous à la faveur d'un gaz volatil CO^2 » ; et il ajoute plus loin :

« Les eaux fortement ferrugineuses et qui laissent « déposer un précipité ocreux sous l'influence du temps, « ont leur conductibilité électrique qui paraît varier « surtout du fait de la précipitation du fer dissous. »

CHAPITRE VI

CONSTANTES MAGNÉTIQUES DE L'EAU DE VICHY

Nous avons lu la thèse de M. Francina (1) avec un grand intérêt, à cause des renseignements qu'elle nous donnait sur la présence du fer dans certaines eaux minérales, et l'appoint dont nos conclusions se trouvaient en bénéficier.

Les recherches sur l'état magnétique des eaux minérales sont encore peu classiques et nous allons en dire quelques mots.

Généralités. — Tous les corps, quels qu'ils soient, subissent l'influence du champ magnétique. Les uns sont attirés par l'aimant et sont dits magnétiques, les autres sont repoussés par l'aimant et sont dits diamagnétiques.

Le fer, le nickel, le cobalt, sont magnétiques. L'eau et la majorité des corps simples et composés sont diamagnétiques. C'est dans ce dernier groupe qu'entrent les eaux minérales, qui se rapprochent beaucoup de l'eau distillée au point de vue magnétique, malgré le fer qu'elles contiennent. Il est nécessaire d'ajouter, que si les propriétés magnétiques ou d'attraction sont souvent très marquées, les propriétés diamagnétiques ou de répulsion sont loin de l'être autant. Entre le corps le moins magnétique, l'oxygène, dont le coefficient d'ai-

(1) Francina. *Contribution à l'étude physique des eaux minérales.* Paris, 1906.

mantation spécifique est de $[+ 115 \times 10^{-6}]$ et la constante magnétique du corps le plus fortement diamagnétique, le bismuth $[- 1{,}35 \times 10^{-6}]$, il y a une différence comme 100 est à 1 environ.

Pour mesurer la déviation subie par un corps, et, dans l'espèce, une eau minérale, sous l'influence du champ magnétique, il existe deux appareils principaux, celui de MM. Curie et Chéneveau (1), et celui de M. Dongier (2).

Nous laisserons de côté les différences qui les séparent, pour parler seulement du principe de leur construction.

La base de la méthode est la suivante : on mesure à l'aide d'une balance de torsion, les déplacements que fait subir à un tube d'eau minérale à examiner, l'influence diamagnétique, ou de répulsion d'un aimant placé dans ses conditions d'action maxima.

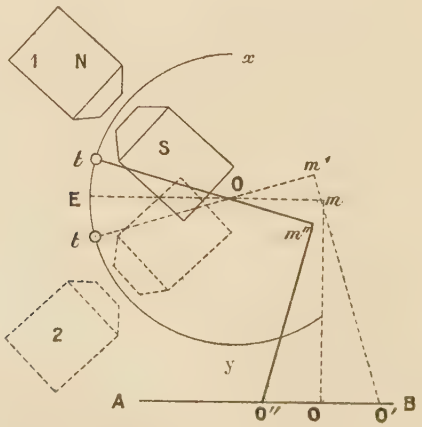


Fig. 6. — Schéma de l'appareil de M. Dongier pour la mesure des constantes magnétiques des Eaux minérales (d'après Francina) *t*, tube d'eau ; *o*, extrémité du fil suspenseur ; *m*, miroir.

(1) Curie et Chéneveau. Propriétés magnétiques des corps. *Soc. franç. de physique*, 3 avril 1903.

(2) Dongier, Lesage, *loc. cit.*

L'appareil se compose essentiellement d'un système de suspension, comprenant un fil de platine, à l'extrémité (o) duquel se trouve fixé une tige légère, se déplaçant horizontalement et portant d'un côté (t) un tube contenant le liquide à examiner ; de l'autre (m) un appareil de mesure.

Le tube d'eau minérale est disposé de manière à pouvoir passer entre les deux pôles d'un aimant permanent N S, de forme annulaire, à pièces biseautées et à entrefer assez étroit (Curie). L'aimant est mobile sur un chariot, et le tube d'eau est situé de manière à rester constamment à égale distance de l'un et l'autre pôle. On tient compte dans les calculs, du déplacement entraîné par le caractère magnétique du verre qui sert comme récipient, caractère qui dépend de la proportion d'oxydes magnétiques qui entrent dans sa composition.

Les mesures se font de la façon suivante :

Partant de la position de l'aimant la plus éloignée, on déplace celui-ci, dans l'appareil de M. Dongier, représenté ici, et où le déplacement se fait par rotation autour d'un axe ne répondant pas à l'axe de l'aimant, en le dirigeant vers le point E où pend le tube à examiner.

Le tube d'eau diamagnétique est repoussé et, on suit ce déplacement sur la ligne AB, où se projette l'image du miroir m. Les mouvements de l'appareil sont amortis, soit par frottement, soit par aimantation, suivant les appareils.

« Arrivée à une position extrême, le tube d'eau, qui « semble fuir l'aimant, n'avance plus, et à ce moment, le « plus léger déplacement dans le même sens, imprimé à « l'aimant, décroche le tube qui revient en E et ramène

« son image au centre de AB. Le chiffre maximum « observé O', indiquant le déplacement, est noté. » Cette première mesure étant obtenue, l'aimant est amené dans la position extrême opposée [2] et on recommence son rapprochement de E dans les mêmes conditions que précédemment. Ces mesures effectuées plusieurs fois de suite, donnent une moyenne avec laquelle on établit le coefficient diamagnétique spécifique de l'eau minérale que l'on examine, par rapport à celui de l'eau distillée.

Moins est marqué le coefficient diamagnétique, plus grande est la quantité de fer contenue dans les eaux au moment de l'examen ; le caractère magnétique du fer diminuant l'effet du caractère diamagnétique de l'eau minérale.

Coefficient d'aimantation de diverses eaux minérales
(Dongier, Francina).

— 0.790	Eau distillée (Plombières).
— 0.787	Couzan (source Brault).
— 0.786	Saint-Galmier (source Badoit).
— 0.785	Cappern-Evian (source Cachat).
— 0.783	Contrexéville (source Pavillon).
— 0.782	Vittel (Grande source).
— 0.780	Uriage.
— 0.777	Orezza.
— 0.771	Chatel-Guyon (source Gubler).
— 0.765	Larbaud Saint-Yorre.
— 0.763	*Vichy* (*Grande Grille*).
— 0.760	*Vichy* (*Hôpital*).
— 0.759	Vals (Saint-Jean).
— 0.756	*Vichy* (*Célestins*).
— 0.753	*Vichy* (*Lardy*).
— 0.752	Reine du Fer.
— 0.751	Spa (source Pouhon) Marienbad.

Quand on examine ce tableau du coefficient d'aiman-

tation de certaines eaux minérales, on est frappé des faibles différences qui existent entre elles.

Cela s'explique cependant assez aisément par le fait que tous les corps simples ou composés que l'on peut rencontrer dans ces eaux sont diamagnétiques à un degré plus faible que l'eau distillée.

Deux éléments, seulement, peuvent agir en sens inverse et faire baisser le chiffre du coefficient diamagnétique, ce sont le manganèse et surtout le fer. Or ces deux corps *subissent très fortement l'influence de l'embouteillage*, et, s'ils sont abondants à la source même, ils peuvent être absents de l'eau, quelques jours après l'émergence.

Le manganèse, pour sa part, n'est en général signalé qu'à l'état de traces dans ces eaux. Peut-être est-ce lui qui confère à l'eau de Marienbad, la faiblesse de son coefficient diamagnétique. Mais le plus souvent le manganèse se trouve dans l'eau à l'état de sels peu stables qui, arrivés à l'air, se transforment en sels de manganèse insolubles qui précipitent.

Le même phénomène se produit avec les *sels ferreux* en dissolution, qui *précipitent au contact de l'air, transformés qu'ils sont en sels ferriques insolubles.*

C'est ce qui explique que l'analyse chimique d'une eau ferrugineuse, au griffon, ou quelques jours après, ne donne plus les mêmes chiffres, parce que le fer a eu le temps de précipiter et n'existe plus dans le liquide à l'état de dissolution.

On recommande pour l'utilisation thérapeutique des eaux ferrugineuses, de toujours secouer la bouteille avant de s'en servir.

Nous empruntons à la communication de M. Riban (CRAS, 1892), le tableau suivant qui fera ressortir l'importance de ces changements chimiques.

Caractère temporaire du coefficient d'aimantation de diverses eaux minérales (Dongier, Francina).

SOURCES	EAU MINÉRALE TRANSPORTÉE — FER MÉTALLIQUE		EAU PRISE A LA SOURCE
	dissous à l'état de protoxyde.	total après réduction par le zinc.	fer métallique.
Bussang	0.0000	0.0007	0.0082 (Henry). 0.0041 (Willm).
Orezza 1°	0.0000	0.0011	0.0618
Orezza 2°	0.0000	0.0004	0.0618
Pougues (St-Léger)..	0.0004	0.0015	0.0072 (Henry). 0.0021 (Carnot).
Spa (Saint-Pouhon)..	0.0255	0.0260	0.0848
Vichy (Lardy).....	0.0004	0.0011	0.0073 (Willm).

Ce tableau prouve qu'il n'y a aucun rapport entre la teneur en fer de l'eau prise à la source et le coefficient magnétique de l'eau transportée. Et cependant celui-ci est proportionnel à la quantité de fer qui se trouve dans la solution.

Par des solutions de sulfate ferreux ammonical de concentration de plus en plus forte, M. Francina s'est rendu compte qu'il existait un rapport exact entre la teneur en fer et le coefficient magnétique. Plus la solu-

tion contient de fer, plus elle est magnétique, c'est-à-dire plus faible est l'écart que le diamagnétisme de l'eau distillée et des autres corps dissous lui imprime. Au-delà de — 0,770, on peut considérer la solution comme complètement dépourvue de fer magnétique.

On voit l'importance de cette constance physique pour juger de l'état d'une solution ferrugineuse.

D'après le tableau dressé par M. Francina, l'eau d'Orezza chargée de 0 gr. 0618 de fer devrait nous donner comme coefficient magnétique — 0,757 au lieu de — 0,777.

Cependant pour Vichy le coefficient en question nous donne quelques renseignements : le plus fort coefficient magnétique (le chiffre diamagnétique le plus faible, — 0,753) est donné par la source Lardy qui est également la plus ferrugineuse. En second lieu l'eau d'Hôpital donne un chiffre supérieur (0,760) à celui de la Grande Grille (0,763), ce qui concorde avec le fait, que nous signalons plus haut, de la plus grande action décomposante de l'eau d'Hôpital sur l'eau oxygénée. On voit combien toutes ces considérations tiennent de près au sujet que nous avons abordé.

Nous en dirons autant d'un article de M. Parmentier paru en 1903 dans les *Archives générales d'Hydrologie*.

Etudiant le précipité des eaux embouteillées, il conclut que la nature et la quantité de ce précipité varient d'une bouteille à l'autre, suivant le degré d'ancienneté de son remplissage à la source et quelques autres facteurs.

On conçoit les différences qui peuvent, dès lors, exister dans les analyses, mêmes officielles.

« Telle source, dit-il, renfermant plus de 0,20 de pro-

toxyde de fer à l'émergence, est indiquée par une analyse officielle comme ayant une teneur en fer de quelques milligrammes seulement. »

Certaines eaux ferrugineuses ne restent claires que parce qu'on leur a préalablement laissé déposer leur fer par décantation.

Dans le but de chercher à conserver, pour les études de laboratoire, une partie des propriétés qu'ont les eaux minérales au griffon, mais qu'elles perdent ensuite avec rapidité, M. Parmentier conseille deux procédés :

Le premier consiste à remplir préalablement les bouteilles avec de l'acide carbonique pur et à faire arriver l'eau minérale par le fond du récipient.

Le second consiste à priver l'eau de tout contact avec l'air, en la recueillant dans des récipients bitubulés qui permettent le prélèvement d'une colonne liquide à l'état d'absolue pureté.

Les conclusions qui découlent de nos expériences personnelles se rapprochent beaucoup des précédentes.

L'eau minérale sera d'autant plus à même de conserver ses propriétés natives qu'elle aura moins subi de diminution de pression, et qu'elle aura davantage été protégée contre toute espèce de changement gazeux.

Le prélèvement de l'eau à l'abri du contact de l'air et sous pression d'acide carbonique obéirait, pour nous, à ces deux indications.

L'étude du pouvoir catalytique des eaux n'est encore qu'à ses débuts. La méthode prendra de l'importance et de la précision, à mesure qu'elle sera plus employée.

Proportionnelle à la quantité de fer qui existe dans les

eaux à l'état de fin précipité, elle pourra, peut-être, rendre un jour de grands services, par exemple dans la *déferrisation* des eaux potables, ou dans la décantation de certaines eaux minérales, préalable à leur embouteillage.

Les expériences que nous venons de rapporter nous ont en tout cas fait connaître, mieux que nous ne les connaissions, l'évolution des colloïdes dans les eaux minérales, leur nature et leurs conditions d'existence.

Nous allons aborder maintenant ce que nous savons de leur action thérapeutique, non sans oublier l'efficacité attribuée aux autres agents physico-chimiques dans les eaux de Vichy.

CHAPITRE VII

RAPPORTS ENTRE L'EFFICACITÉ THÉRAPEUTIQUE SPÉCIALE DES EAUX DE VICHY ET LEUR ÉTAT PHYSICO-CHIMIQUE.

Volontairement nous serons très court sur ce chapitre, parce qu'il comporte, actuellement encore, trop peu de données précises.

Il nous serait facile, à l'occasion de la radioactivité, de l'ionisation, de l'état colloïdal surtout, de faire de longues considérations sur ce que nous savons de leur rôle dans la thérapeutique générale, et sur celui qu'on leur a attribué dans la médication hydrominérale.

Voulant nous limiter, autant que possible dans le domaine des faits observés, nous ferons seulement un exposé rapide de la question au point de vue tout spécial des eaux de Vichy.

Radioactivité. — La radioactivité et les gaz rares ont une efficacité thérapeutique manifeste, mais l'eau de Vichy ne peut leur devoir son action, car cette eau est presque dépourvue de toute émanation radioactive.

L'efficacité des eaux de Vichy, du reste, concorde mal avec celle que l'on reconnaît à la radioactivité dans les eaux minérales.

Surtout développée dans certaines « eaux indéterminées »

la radioactivité passe, en effet, pour avoir une action sédative, calmante, du même ordre que celle du radium dans les arthrites blennorrhagiques (Plombières, Néris).

La radioactivité, dans les eaux minérales, interviendrait aussi, d'une façon favorable, dans certaines dermatoses, et certains cas de rhumatisme et de tuberculose au début.

On ne peut songer, à propos de l'efficacité des eaux de Vichy, à faire intervenir la facile pénétration de l'hélium dans l'organisme, l'absorption en grande quantité, par le sang, de l'argon et de l'azote... non plus que le rôle de l'émanation sur l'ionisation aérienne de cette station.

Ce n'est pas à la perte de leur radioactivité que ces eaux doivent leur rapide changement d'efficacité au sortir du griffon.

Ionisation. — Au point de vue thérapeutique, il ne convient d'attacher aucune importanee à l'ionisation prise en elle-même.

En effet, le fait d'avoir des ions libres est le propre de toutes les solutions électrolytiques naturelles ou artificielles. Peut-être cependant les eaux minérales ont-elles plus d'ions libres que n'en aurait une solution artificielle contenant les mêmes sels.

On a dit que les ions agissaient à l'état naissant, qu'ils vibraient. Il semble plus juste de ramener tous ces éléments à l'isotonie. La densité, la cryoscopie, la conductivité électrique, l'indice de réfraction nous apprennent que l'eau de Vichy a une tonicité qui se rapproche beaucoup de celle du sérum sanguin.

Certainement la facilité d'absorption des eaux de Vichy doit être dûe en partie à ce remarquable isotonisme ; c'est en cela que ces recherches physiques peuvent présenter un grand intérêt.

A ce propos, nous ne saurions mieux faire que de reproduire les termes dans lesquels, en 1899, M. Frantz Glénard (1) attirait pour la première fois l'attention du corps médical sur les injections sous-cutanées d'eaux minérales. On sait le succès que ces injections connurent par la suite.

« Je ne puis m'empêcher de vous faire remarquer que cette proportion de substances minérales dans l'eau de Vichy (7 grammes par litre) est la même, calquée d'ailleurs sur la proportion des substances minérales du sang, qui a été adoptée pour la composition des sérums artificiels. De là à utiliser l'eau de Vichy, qui est d'ailleurs une eau aseptique, comme sérum artificiel, il n'y aurait qu'une étape à franchir.... C'est là une application nouvelle que je vous soumets pour certains cas, et à laquelle je serais heureux d'être encouragé par mes confrères. »

(1) Frantz Glénard. *De la cure de Vichy. Injections sous-cutanées d'eaux minérales.* Conférences aux membres du V. E. M., 9 sept. 1899, p. 3.

CHAPITRE VIII

ACTION THÉRAPEUTIQUE DES COLLOIDES DANS LES EAUX DE VICHY.

Tous les auteurs qui se sont jusqu'à ce jour occupé des colloïdes dans les eaux minérales, ont parlé de la probabilité de leur intervention dans l'efficacité spéciale de ces eaux.

Par deux fois, nous avons émis des doutes à ce sujet, avançant que la preuve de la valeur thérapeutique de ces colloïdes n'était pas encore faite.

Evidemment, comme l'écrit M. Daniel, « les incon-« séquences de l'action thérapeutique des eaux dispa-« raissent si l'on admet qu'elle est due, non aux « matières minérales qui sont dissoutes dans les eaux, « mais à celles qui y sont suspendues à l'état colloïdal. »

Mais le tout est de savoir si cette opinion est conforme à la réalité.

Il n'y a pas là qu'une simple question de doctrine. De tout temps on a cherché à revivifier l'eau minérale et à lui redonner (ne serait-ce que pour les recherches de laboratoire), les propriétés qu'elle présente au griffon.

Les colloïdes peuvent se stabiliser dans les eaux minérales, nous avons réussi à nous en convaincre, en leur appliquant les procédés employés couramment pour la stabilisation des métaux colloïdaux.

D'autre part, la simple *ébullition* préalable d'une eau minérale embouteillée, fait naître dans ce liquide un pouvoir catalytique considérable, qu'arrête le filtre Chamberland ; des colloïdes y ont donc pris naissance.

Dans l'hypothèse du rôle thérapeutique des colloïdes, voici une eau qui aura perdu sa température initiale, perdu une partie de son acide carbonique et quantité de bases alcalines, perdu du fer ; néanmoins la simple ébullition, en lui rendant ses colloïdes, lui ferait retrouver la plus grande grande partie de l'efficacité qu'elle avait au griffon ?

Comme on le voit, il faut être prudent. *Nous n'avons pas de raison scientifique pour dénier aux colloïdes toute part dans l'efficacité des eaux minérales ;* peut-être en ont-ils une ? Peut-être l'oxyde de fer colloïdal est-il vecteur d'oxygène dans les tissus ? (1).

Mais pour l'instant, tant que de nombreuses recherches physiologiques et thérapeutiques n'auront pas été faites, nous nous garderons d'aucune conclusion catégorique faite *a priori*.

Nous ne saurions rappeler ici toute l'importance thérapeutique qu'on a voulu attacher aux colloïdes. De nombreuses publications ont été faites sur la question et nous nous permettons d'y renvoyer le lecteur (2-3).

Dans la thèse de M. Daniel, et dans l'étude de

(1) Spitzer. *Pflügers Arch.*, Bd. 60 et 67.
Manchot. *Zeitschr. f. anorgan. Chemie*, Bd. 27.

(2) A. Robin. *Les ferments métalliques et leur emploi en thérapeutique*, Paris, Rueff, 1908.

(3) Stodel. *Les colloïdes en biologie et en thérapeutique*. Th. Paris, 1908.

M. Foucaud (*loc. cit.*) se trouvent exposés tous les travaux récents sur l'action thérapeutique des colloïdes dans les eaux minérales (1).

Nous allons nous occuper uniquement de présenter ici les raisons qui nous ont fait émettre un doute sur cette théorie nouvelle.

1° D'une façon générale, on sait que l'état physique colloïdal ne possède pas en lui-même d'action thérapeutique, mais que son efficacité varie avec les substances qu'il représente.

L'inefficacité thérapeutique de certains métaux colloïdaux, à côté d'autres très employés, en est la meilleure preuve ; sans quoi, tous auraient eu un égal succès.

2° La stabilisation constitue une condition indispensable de l'efficacité des colloïdes.

D'après M. Iscovesco (2), les métaux non stabilisés sont instantanément précipités par les humeurs de l'organisme.

« Injectés soit dans les veines, soit dans les tissus hypodermiques, ils équivalent à une injection d'eau distillée. Les métaux colloïdaux purs électriques, non stabilisés, sont de suite précipités par le sérum sanguin, par conséquent ils ne peuvent être qu'inactifs ».

Or les colloïdes des eaux minérales sont particulièrement instables, comme nous avons pu nous en convaincre.

3° Dans l'eau de Vichy, les colloïdes sont presque

(1) Salignat et Léger. Recherches sur les variations leucocytaires pendant la cure de Vichy. *France médico-thermale et climatique*, nov. 1910.

(2) Iscovesco. *C.R. Soc. biol.*, 13 juilet 1907.

Voir aussi Mme Bourguignon. *Action physiologique des colloïdes.* Thèse Paris, 1908.

GLÉNARD

absents au griffon ; leur apparition semble due au départ de l'acide carbonique à l'air libre, dégagement qui provoque une fine précipitation d'oxyde de fer.

Les colloïdes de ces eaux sont donc un des produits de leur *altération* à l'air libre.

On doit trouver de tels colloïdes dans nombre d'eaux ferrugineuses (à condition d'opérer en milieu alcalin) et également dans nombre d'eaux potables utilisées dans les grandes villes, de celles dont on est obligé de pratiquer la deferrisation avant de les livrer au public.

Dans tous ces cas les colloïdes ne sont pas dûs à l'existence d'un corps mystérieux, mais à la présence d'oxyde de fer en voie de précipitation.

4° L'eau de Vichy, au point de vue thérapeutique, semble agir surtout comme une solution alcaline ; c'est là le caractère dominant de son action.

Tels sont les différentes raisons qui font que, dans l'état actuel de nos connaissances, il vaut mieux s'abstenir, aussi bien dans un sens que dans l'autre, de toute considération thérapeutique sur les colloïdes de l'eau de Vichy.

En tous cas, avec le *procédé de l'ébullition préalable*, nous avons un moyen d'avoir constamment à notre disposition une eau de Vichy très riche en colloïdes et douée d'un fort pouvoir catalytique.

C'est là une des données nouvelles les plus intéressantes qui ressortent de notre travail, car, désormais, l'action physiologique et thérapeutique des colloïdes de ces eaux, va pouvoir être étudiée à distance, loin des sources, comme sur l'eau à l'émergence.

Il suffira de comparer ensemble une eau embouteillée

et un échantillon de la même eau que l'on aura fait bouillir, pour se rendre compte du rôle physiologique et thérapeutique qui relève directement de l'existence de colloïdes dans cette eau.

Peut-être l'ébullition préalable de l'eau de Vichy nous permettra-t-elle de faire un peu de lumière sur le mode d'action encore bien obscur, des eaux minérales.

Les recherches physico-chimiques ont certainement fait faire un grand pas dans cette voie.

Ionisation, radioactivité, état colloïdal sont autant de chapitres nouvellement ouverts. Nous avons tout lieu de supposer que l'étude du *pouvoir catalytique* des eaux minérales contribuera à augmenter nos connaissances à leur égard.

CONCLUSIONS

La recherche du pouvoir catalytique des eaux minérales sur l'eau oxygénée, constitue une précieuse méthode d'investigation en hydrologie.

Les eaux de Vichy, examinées quelques minutes après leur émergence, décomposent l'eau oxygénée d'une manière constante pour chacune des sources, mais très différente de l'une à l'autre. Ainsi notamment, l'eau de l'Hôpital et celle de la Grande Grille décomposent l'eau oxygénée, la première plus que la seconde, tandis que l'eau des Célestins n'a pour ainsi dire aucune action sur elle.

Ce pouvoir catalytique est lié à l'existence de colloïdes dans ces eaux.

Ces colloïdes, sur la nature desquels nous n'avions aucun renseignement, sont dus de la fine précipitation de *l'oxyde de fer,* qui suit le dégagement d'acide carbonique à l'émergence.

Le pouvoir catalytique des eaux de Vichy, en même temps que les colloïdes dont il provient, ne sont pas une propriété permanente de ces eaux, comme on pouvait le croire, mais ont une existence essentiellement *temporaire*, dont l'histoire est parallèle à la présence de l'oxyde de fer dans ces eaux.

Absents de l'eau avant son arrivée à l'air libre, alors

que le fer s'y trouve dissous à l'état de carbonate de fer, les colloïdes subissent, aussitôt après l'émergence, un développement maximum, pour décroître si rapidement ensuite, que, dès le troisième jour, ils ont presque complètement disparu, tandis que l'oxyde de fer s'est précipité sur les parois du récipient.

L'eau de Vichy embouteillée ne présente pour ainsi dire aucune action décomposante sur l'eau oxygénée.

Si l'on fait bouillir l'eau de Vichy embouteillée, *l'ébullition* développe en elle un pouvoir catalytique considérable et persistant. Ce phénomène est dû, sans doute, à ce que l'ébullition chasse de nouvelles quantités d'acide carbonique, dont l'existence, dans cette eau, maintenait encore du fer à l'état de dissolution.

C'est là une nouvelle constatation qui permettra d'étudier loin des sources, le pouvoir catalytique des eaux de Vichy, au double point de vue physiologique et thérapeutique.

Aucune raison probante ne permet encore de dire quel est le rôle joué par les colloïdes dans l'efficacité thérapeutique de ces eaux...

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'intervention dans cette action, d'une substance banale comme est l'oxyde de fer, n'est pas jusque là démontrée, mais rien ne s'oppose à ce qu'un jour, elle puisse le devenir.

Vu :
Le Président de Thèse,
A. GAUTIER.

Vu :
Le Doyen,
LANDOUZY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

BIBLIOGRAPHIE

Propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy.

Bodard et Gautrelet. Cryoscopie des eaux de Vichy. *Revue des maladies de la nutrition*, 1908, p. 285.

Chanoz et Doyon. Conductibilité électrique de quelques eaux minérales. *Journal de physiol. et de pathol. génér.*, 1903, p. 519.

Curie et Laborde. Radioactivité des eaux de Vichy. *CRAS*, 1906, t. I, p. 1464.

Francina. *Contribution à l'étude physique des eaux minérales.* Thèse Paris, 1906, n° 248.

Glénard (Roger). Pouvoir catalytique des eaux de Vichy (état colloïdal). *C. R. Soc. biol.*, 14 janv. 1911.

— A propos du pouvoir catalytique des eaux de Vichy. Réponse à M. Salignat. *C. R. Soc. biol.*, 18 févr. 1911.

Graux (Lucien). *Application de la cryoscopie à l'étude des eaux minérales.* Thèse Paris, 1905.

Hanriot. Sur la station thermale de Vichy. *Bull. Acad. méd. Paris*, 1908, p. 319.

Moureu. Dégagements gazeux des sources thermales. Radioactivité gaz rares. *Revue scientifique*, mars 1908.

Parturier. *Rapport sur les eaux minérales de Carlsbad et de Vichy.* Paris, 1909.

Salignat et Chamagne. Recherches physico-chimiques sur les eaux minérales de Vichy. *C. R. Soc. biologie*, 16 mars 1907.

— Note sur les colloïdes des eaux minérales. *C. R. Soc. biologie*, 10 févr. 1911 ; — 18 févr.

Seregé. Etude expérimentale sur la spécificité des sources de Vichy employées en thérapeutique thermale. *CRAS*, mai 1910. Bordeaux, impr. méd., 1910.

Viallier Raynard. *Contribution à l'étude de quelques propriétés physiques des eaux minérales et de l'eau du Rhône.* Thèse Lyon, 1904.

Eaux minérales en général.

Bardet. *Notions d'hydrologie moderne.* Paris, Doin, 1909.

Billard et Ferreyroles. *Les eaux minérales en tant que sérums artificiels.* Paris, 1909.

Bonjean, Brault. Guérin. Rapport sur les eaux minérales présenté au *IIe Congrès international pour la répression des fraudes.* Paris, oct. 1909, voir *Gaz. des eaux*, déc. 1909, janv. 1910.

Cappioli (Guerra). Examen physique des eaux minérales. *L'Idrologia Climatologia e la Terapia fisica*, janv. 1909.

Courrejou. Du mode d'action physiologique des eaux minérales. *Gaz. des eaux*, p. 68, 1910.

Fleig. *Les eaux minérales milieux vitaux.* Paris, Maloine, 1909.

Fugairon. Esquisse d'une nouvelle théorie des eaux sulfurées et chlorurées sodiques. *Gaz. des eaux*, 27 juin 1908.

Garrigou. Méthode prompte et sûre pour reconnaître dans une eau minérale la présence en bloc de métalloïdes et de métaux. *CRAS*, 18 avr. 1910.

Glénard (Frantz). *De la cure de Vichy. Injections sous-cutanées d'eaux minérales.* Conférence aux membres du V. E. M., 9 sept. 1899, p. 3.

Issel. Subla biologia termale con particolare riguardo alla fauna. *Internat. Rev. d. ger. Hydrobiol. u. Hydrograph.* Leipzig, 1908, p. 29-36.

Jacquot et Willm. *Les eaux minérales françaises.*

Landouzy, Gautier, Moureu, etc. *Crénothérapie, climatothérapie, thalassothérapie.* Paris, Baillière, 1910.

P. Mayer. *La pratique de la climatothérapie et des cures hydrominérales*, traduit par M. Hahn. Paris, Hortala, 1910.

Colloïdes et pouvoir catalytique.

Achard et Em. Weill. Action du collargol sur le sang. *C. R. Soc. biol.*, 1907, p. 96, I.

Ascoli et Izar. Utilité de la stabilisation des métaux colloïdaux. *Berliner klin. Wochenschrift*, 27 mai 1907.

Auboyer. *Contribution à l'étude de l'argent colloïdal électrique stabilisé et isotonique.* Thèse Paris, 1908.

Bardet. Aperçu sur l'application des oxydases en thérapeutique. *Bull. gén. de thér.*, 15 mai 1903.

Batelli et Stern. Recherches sur les fonctions de la catalase. *C. R. Soc. biol.*, 14 mai-18 juin 1910.

Bemmelen (Von). *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.* 7-36-118, 1906 (sur l'oxyde de fer colloïdal).

Bertrand. Effets oxydants des sels de manganèse sur l'hydroquinone. *Ann. chim. et physique*, 1897.

Biltz. Solutions optiquement violes. *Göttinger Nachrichten. Math. phys. Klasse*, 1904.

Bossan et Marcelet. Les métaux colloïdaux. Etude sur leur action et leur effet sur le pouvoir phagocytaire. *Gaz. des hôpitaux*, 10 sept. 1908.

Bourguignon (M^me^). *Action physiologique des colloïdes.* Thèse Paris, 1908.

— Sur le pouvoir hémolytique de l'argent colloïdal. *C. R. Soc. biol.*, juin 1908.

Bourquelot. Remarques sur les matières oxydantes que l'on peut rencontrer chez les êtres vivants. *C. R. Soc. biol.*, 1897, p. 402, 687.

Bredig. Procédé de colloïdation par l'arc électrique. *Anorganische Fermente.* Leipzig, 1901.

Bredig et Muller van Barneck. Sur la catalyse par le platine et dynamique chimique de l'eau oxygénée. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXXI, 1899.

Broglie (de). Enregistrement photographique des trajectoires browniennes dans les gaz ; leur mesure et la charge des particules en suspension. *CRAS*, I, 1908, I, 1909.

Byk. Les phénomènes catalytiques. *Ztsch. f. Balneol.*, II, n° 10.

Caussade et Joltrain. Influence des injections de métaux colloïdaux sur les formules cytologiques. *Bulletin et mémoires Soc. méd. hôpitaux*, 1908.

Cernovodeanu et V. Henri. Importance du mode de préparation et de la grosseur des granules de colloïdes. *S. biol.*, 1906, p. 123, II.

Charpentier et Guilloz. Sur les solutions de mercure colloïdal. *Soc. biol.*, déc. 1907, janv. 1908.

Charrin. Mécanisme d'action de l'argent colloïdal. *Soc. biol.*, 1907, p. 83.

Comandon. *De l'usage clinique de l'ultramicroscope.* Thèse de Paris, G. Steinheil, 1909.

Cotton et Mouton. *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques.* Masson, 1906.

Coudrain. *L'eau oxygénée et ses applications thérapeutiques.* Thèse Paris, 1904-1905.

Courmont et Nogier. Sur la faible pénétration des rayons ultraviolets à travers les liquides contenant des substances colloïdales *CRAS*, 1909.

Daniel. *Colloïdes et eaux minérales.* Thèse Paris, janvier 1910. G. Steinheil, éd.

Dienert. De la recherche des substances fluorescentes dans quelques eaux minérales. *CRAS*, mai 1908, février, avril 1910.

Duclaux. Cryoscopie des colloïdes. *CRAS*, 15 mars 1909.

Fleig. Des divers modes d'obtention de soufres insolubles et colloïdaux injectables sous la peau et dans les veines. Solutions artificielles. *C. R. Soc. biol.*, décembre 1907, février 1908.

Fouard. Précipitation des colloïdes. *Soc. biol.*, 1907, p. 490.

Foucaud. Contribution à l'étude des eaux minérales, colloïdes et eaux minérales. *Soc. d'hydrologie méd.*, 1910.

Foveau de Curmelles. Electrolyse médicamenteuse des ions et état colloïdal. *Rev. thér. méd. chir.* Paris, 1907.

Garrigou. Etat colloïdal des métaux dans les eaux minérales. Oxydases naturelles, leur action thérapeutique. *CRAS*, 25 avril 1904.

— Les oxydases des eaux de la Chaldette. *CRAS*, juin 1909.

Gastou. *L'ultramicroscope.* Paris, Baillière, 1910.

Gautier (Armand). Complexes colloïdaux. *Soc. biol.*, 1906, II, p. 460.

Gouy. Mouvements browniens. *Revue gén. Sciences*, 1895.

Graham. Etat colloïdal de la matière. *Ph. Tr.*, 1861, p. 21.

Guigou. *L'adhésion moléculaire.* Thèse Bruxelles, 1909.

Hanriot. Sur l'eau oxygénée. *CRAS*, 1885.

— Mécanisme des actions diastasiques. *S. biol.*, 1901.

Heen (de) et Micheels. Etat particulaire de la matière. *Bull. acad. roy. Belgique sciences*, 1905, n° 5. *Presse médic.* (suppl.), p. 675, 1905.

Henri (V.). Action des radiations β du radium sur les colloïdes. *C. R. Soc. biol.*, 1904, I, p. 229.

— Mesure du pouvoir catalytique des métaux colloïdaux, *Soc. biol.*, 1906, p. 1040.

— Etude cinématographique des mouvements browniens. *CRAS*, 18 mai 1908.

Henri et Gompel. Action physiologique de l'argent colloïdal. *Soc. biol.*, 1906.

Henri et Mayer. Etat actuel de nos connaissances sur les colloïdes. *Rev. gén. des sciences*, 1904, p. 1015.

— Conditions générales de persistance, de précipitation et de redissolution des solutions colloïdales. *Soc. biol.*, 1906.

Iscovesco. De l'importance de l'état colloïdal pour l'assimilation des substances ingérées. *Presse médicale*, 3 mars 1904.

— La présence de colloïdes dans l'eau du boisson de Paris et dans les eaux thermales *Presse méd.*, 4 août 1906.

— Propriétés thérapeutiques des métaux colloïdaux électriques à petits grains. *Presse méd.*, 8 mai 1907.

— Action sur les sérums sanguins des métaux colloïdaux, suivant qu'ils sont stabilisés ou non. *C. R. Soc. biol.*, 13 juillet 1907.

Laire (de). *Variations de la formule hématique sous l'influence des ferments métalliques.* Thèse Paris, 1906.

Lapicque. Sur le signe électrique de l'hydrate de fer colloïdal. *Soc. biol.*, 11 février 1911.

Lépinois. Sur les ferments solubles décomposant l'eau oxygénée. *S. biol.*, t. 51, p. 401.

Malaquin. *Des métaux colloïdaux.* Thèse Paris, 1908.

Malfitano. Sur les propriétés physico-chimiques des particules colloïdaux dites micelles. *CRAS*, 19 avril 1909.

Malfitano et Michel. Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer ; influence des sels neutres. *CRAS*, 1907-1908.

Manchot. *Zeitschr. f. anorgan. Chemie.* Bd., 27 (oxyde de fer colloïdal).

Mayer. Etudes ultramicroscopiques sur les colloïdes. Précipitation des colloïdes par les électrolytes. Coagulation par la chaleur. *Soc. biol.*, 20 juillet 1907.

Mayer et Salles. Décomposition des colloïdes pour satisfaire à la cataphorèse. *CRAS*, 1908.

Michel. Sur les variations de composition des colloïdes qui se forment dans une solution de perchlorure de fer, selon les conditions de l'hydrolyse. *CRAS*, décembre 1908.

Neuberg et Neiman. *Biochem. Zeitschrift.* Bd. I, Heft I, 1906 (oxyde de fer colloïdal).

Ostwald. *Grundr. d. Allg. Chemie*, 3. Aufl., 1899, et *Vortrage auf der Naturforcherversammlungen.* Hambourg, 1901 (catalyse).

Paal. Sur les différents métaux colloïdaux. *Berichte der deutschen chemische Gesellschaft*, t. XXXV.

Portier. *Les oxydases dans la série animale.* Thèse Paris, 1897.

Pozzi Escot. *Etat actuel de nos connaissances sur les oxydases et les réductases. Etablissement du groupe nouveau des réductases.* Paris, Dunod, 1902.

Rebière. Sur le dosage des métaux dans les solutions colloïdales par la méthode cyanimétrique. *S. biol.*, 1907-1908.

Rey Pailhade (de). Les ferments solubles et les eaux minérales naturelles. *Gaz. des eaux.* Paris, 1902.

— Les eaux sulfurées et le philothion. *Gaz. des eaux*, p. 279, 1909.

Riquoir. Des propriétés des colloïdes utilisés en thérapeutique. *Soc. biol.*, 15 février 1908.

Robin. *Les ferments métalliques et leur emploi thérapeutique.* Paris, Rueff, 1908.

Robin et Fiessinger. Sur le pouvoir catalytique du sang chez les cancéreux et les tuberculeux. *Soc. biol.*, novembre 1910.

Schade. Katalyse und Balneologie. *Zstch. Balneol. Berl.*, 1909, p. 423, n° 12.

— Kolloïdchemie und Balneologie. *Medizinische klin. Woch.*, II, 1909, p. 1116, 1170.

Schwers. Le fer dans les eaux souterraines. La déferrisation des eaux potables en Allemagne et dans les Pays-Bas. *Revue d'hygiène et de police sanitaire*, 1908.

— L'état actuel de la déferrisation des eaux potables. *Gaz. des eaux.* 458, 1909.

See (I.). Oxydases et eaux minérales. *Gaz. des eaux.* Paris, 1907.

Spitzer. *Pflügers Arch.* Bd. 60 et 67 (oxyde de fer colloïdal).

Spring. Sur la floculation des milieux troubles (in Quincke). *Revue générale des sciences*, 30 juin 1902.

Stodel. *Les colloïdes en biologie et en thérapeutique.* Thèse Paris, 1908.

Trillat. Réactions catalytiques diverses, fournies par les métaux. Influences activantes et paralysantes. *CRAS*, 1903.

Wolff. Sur quelques peroxydases artificielles : du rôle capital du fer dans leur action. *CRAS*, I, p. 142, 781, 1217, II, p. 745, 1908.

Zsigmondy. Nature des solutions métalliques colloïdales. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXXIII, p. 63.

La radioactivité des eaux minérales et son action thérapeutique.

Ameuille. La radioactivité des eaux minérales. *Archives d'hydrologie.* Rapport à l'*Académie de médecine.*

Beaudoin et Jaboin. Sur la radioactination artificielle des eaux minérales et sur l'élimination de bromure de radium soluble. *Journ. pharm. chim.* Paris, 1906. *Soc. pharm.*, 1908.

Bernard (F.). De l'état actuel de nos connaissances sur les phénomènes attribuables à l'action radiothérapique des eaux minérales. *Gaz. des eaux*, 1905.

Carles. Balnéation et radioactivité. *Gaz. méd. Paris*, 1908.

— Action sédative des eaux radioactives. *Soc. méd. et chir. Bordeaux*, 28 mai 1909.

Cheneveau et Laborde. Détermination de la radioactivité des eaux minérales. *Revue scient.*, 10 avr. 1909.

Curie (M^me^). *Traité de la radioactivité.* Paris, Gauthier-Villars, 1910.

Diénert et Guillard. Relations entre la géologie et la radioactivité des sources de la région de Provins. *Le Radium*, p. 60, 1910, bibl.

Dominici. Radiumthérapie. in *Les agents physiques usuels.* Paris, Masson, 1909.

Dominici, Pe it, Jaboin. Sur la radioactivité persistante de l'organisme résultant de l'injection intraveineuse d'un sel de radium insoluble. Applications. *CRAS*, 14 mars 1910.

Durand Fardel. Etude psycho chimique des nouveaux éléments gazeux, argon et helium dans les eaux minérales. *Ann. hydrol. et chir. méd.* Paris, 1903.

Ebler. Sur la radioactivité des sources minérales. Versammlung, Deutsch, Naturl. *Le Radium*, déc. 1909.

Fleig. Eaux minérales radioactives et sérums artificiels radioactifs. *Presse médic.*, 18 déc. 1909.

Foveau de Courmelle. Radium dans les eaux minérales. *Bull. soc. Parmacie.* Paris, 1908, p. 707.

Garrigou. Radioactivité des eaux d'Ax démontrée par la photographie. *CRAS*, juin 1908.

Gradenwitz. Les eaux radioactives de Kreuznach (activation artificielle). *La Nature*, 1^er^ janv. 1910.

Gras. *Contribution à l'étude du traitement des dermatoses par le radium.* Thèse Paris, 1909-1910.

Heger. Les effets thérapeutiques du radium (action électrolytique). *Acad. méd. Belgique*, 25 juin 1910.

Jeannel. Contribution à l'étude de la radioactivité des sources thermales du Mont-Dore. *Gaz. eaux*, mai 1909.

Kohlrausch et Plato. De la réceptivité et de l'élimination du radium dans l'organisme humain. *Biochem. Zeitsch.*, 1909, XX, 1, 2.

Lachmann. L'émanation du radium, principe actif des sources minérales naturelles. *Balneol. Zeitung.* XXI. Wissensch. Teil, 20 avril 1909.

Lannay (de). La dissémination de la radioactivité, *La nature*, 19 juin 1909.

Lehmann. *Recherches sur l'action thérapeutique du radium.* Paris, 1905

Lépine et Boulud. Sur les effets de l'injection intraveineuse d'eau salée radifère. *Soc. biol.*, novembre 1908.

Moureu. *Loc. cit. Revue scientifique*, 21 mars 1908.

Muller. Radioactivité de l'eau potable à Mulhouse. *Müller phys. Zeitsch.*; 1910, bibl.

Orgelbrand. The importance of radium in the treatment with mineralwaters. *Medycyna i. kren. lek. Warzawa*, 1909.

Piatot. Quelques considérations sur les propriétés radioactives des eaux minérales. *Gaz. des eaux*, 1905.

Wickham et Degrais. *Radiumthérapie*, 1909.

Autres propriétés physiques des eaux minérales et leur action thérapeutique.

Bardet. Théorie de l'ionisation des électrolytes dans les eaux minérales. *Bull. gén. thérap.* Paris, 1909.

Baroni et Jonesco. Sur la destruction par les rayons ultraviolets des principes actifs des sérums normaux et préparés. *C. R. Soc. biol.* mars 1910.

Bonjean. Identification des eaux minérales par l'aquamétrie. *Gaz des eaux*, p. 388, 1909.

Brillouet. *Etudes physique et thérapeutique des ions et particulièrement de l'ion iode.* Paris, 1907.

Cantineau. L'ionisation et ses applications. *Journ. méd. Bruxelles*, 1909.

Carnot. Propriété générale des eaux minérales. Ionisation. *Gaz. des eaux*, p. 49, 1910.

Chassary. *La théorie des ions et l'électrolyse médicamenteuse.* Thèse Montpellier, 1909.

Curie et Cheneveau. Propriétés magnétiques des corps. *Soc. franç. de physique*, 1903.

Dongier et Lesage. Mesure de la résistance électrique des électrolytes au moyen des courants alternatifs. Applications médicales *Bull. soc. philomatique*, 1905.

Duclaux. *Conductibilité électrique*, thèse de Paris, Faculté des sciences, 1904.

Duhourcau. Etude des eaux au point de vue physique (résistance électrique). *Ann. hydrologie*, 1903.

Elevy. A propos de l'analyse physico-chimique des eaux minérales. (pression osmotique). *Arch. gén. d'hydrologie*, 1900.

Fleïg. L'isotonie et les injections sous-cutanées. *Soc. thérap.*, 28 décembre 1909.

Frenkel. Analyse de la source du Prieuré de Saint-Christau, exposée d'après la théorie des sels dissociés. *Soc. d'hydrologie*, 21 nov. 1898.

Girard. Rôle de l'électrisation de contact dans la perméabilité des membranes aux électrolytes. *CRAS*, 19 avril 1909. *Soc. biol.*, juin-juillet, 1910.

Grabley. L'ionisation aérienne comme agent thérapeutique. *Soc. de méd. int. et de pédiatrie*, 20 juin 1910 ; *Sem. méd.*, 1910, 310, 1.

Gradewitz. *Methoden zur Bestimmung der Steighöhe* (mesure de la tension par tubes capillaires). In. Diss. Breslau, 1902.

Heitz. Les pratiques physiques aux eaux minérales. *Progrès méd.* Paris, 1909.

Heitz et Esmonet. Cryoscopie des eaux minérales. *Soc. hydrologie*, 6 mars 1905.

Hintz et Grünhut. De la classification des eaux minérales au point de vue de la théorie des ions. *Balneologische Zeitung*, 20 septembre 1904.

Iscovesco. Etudes stalagmométriques. La mesure des tensions superficielles. *C. R. Soc. biol.*, 5 novembre 1910 ; 19 nov. ; 9 décembre.

Lamarque. Pourquoi et comment agissent les eaux minérales. *Gaz. des eaux*, 17 mai 1900.

Leduc (Stéphane). *Les ions et les médications ioniques.* Paris, Masson, 1907.

Le Play. *Le rôle des substances minérales en Biologie.* Thèse Paris, 1906.

Lestchnisky. Recherches sur les phénomènes électriques des eaux minérales et de l'eau de mer. *Gaz. des eaux*, 1900.

Lyon-Caen. *La tension superficielle.* Thèse Paris, G. Steinheil, 1910.

Meslin. Sur le coefficient d'aimantation spécifique de la susceptibilité magnétique des sels. *CRAS*, 20 mars, 1905.

Muller. Sur les variations de composition des eaux minérales et des eaux de source, décelées à l'aide de la conductibilité électrique. *CRAS*, 29 avr. 1901.

Negréano. Résistivité des eaux minérales. *CRAS*, juill. 1906.

Parmentier. Oxyde de fer dans les eaux. *CRAS*, juill. 1892.

— De la conservation des eaux minérales. *Arch. gén. d'hydrologie*, 1903, XIV, p. 105.

Riban. Oxyde de fer dans les eaux minérales. *CRAS*, juill. 1892.

Roger. *Cryoscopie et conductibilité électriques des solutés aqueux pharmaceutiques et des eaux minérales.* Thèse doct. pharmacie. Paris, 1908.

Scoutetten. *De l'électricité considérée comme cause principale de l'action des eaux minérales sur l'organisme*, Paris, 1864.

Traube. Die Theorie des Haftdruckes und ihre Bedentung für die Physiologie. *Arch. f. die gesamte Physiol.*, t. CXXXII, p. 511, 1910.

TABLE DES MATIÈRES

Page

AVANT-PROPOS 9

CHAPITRE PREMIER. — **Généralités sur les propriétés physico-chimiques des eaux minérales** 13

CHAPITRE II. — **Radioactivité et gaz rares dans les eaux de Vichy.** 18

CHAPITRE III. — **Ionisation des eaux de Vichy** 23

§ 1. — Tonométrie et cryoscopie des eaux de Vichy 28

§ 2. — Indice de réfraction 30

§ 3. — Conductivité et résistivité électriques des eaux de Vichy.. 32

§ 4. — Tension superficielle des eaux de Vichy 34

CHAPITRE IV. — **Les colloïdes dans les eaux de Vichy** 38

§ 1. — Généralités sur les colloïdes 38

§ 2. — Colloïdes dans les eaux minérales 44

§ 3. — Colloïdes dans les eaux de Vichy 47

§ 4. — Etude des colloïdes dans les eaux de Vichy à l'aide de l'ultramicroscope (recherches personnelles) 50

§ 5. — Décomposition de l'eau oxygénée. Conditions expérimentales (recherches personnelles) 60

A. Différence d'action sur l'eau oxygénée des principales sources de Vichy, quelques instants après leur émergence 67

B. Caractère catalytique de l'action des eaux de Vichy sur l'eau oxygénée 70

C. Action d'arrêt du filtre Chamberland sur le pouvoir catalytique 73

D. Le pouvoir catalytique des eaux de Vichy est dû à de l'oxyde de fer 77

E. Caractère temporaire du pouvoir catalytique des eaux de Vichy 80

CHAPITRE V. — **Ebullition de l'eau de Vichy**..... 88
Interprétation..... 91
Colloïdes artificiels..... 92
Action de l'ébullition sur la conductibilité électrique des eaux de Vichy..... 97

CHAPITRE VI. — **Constantes magnétiques de l'eau de Vichy**... . 99

CHAPITRE VII. — **Rapports entre l'efficacité thérapeutique spéciale des eaux de Vichy et leur état physico-chimique**..... 108
Radioactivité..... 108
Ionisation..... 109

CHAPITRE VIII. — **Action thérapeutique des colloïdes dans les eaux de Vichy**..... 111

CONCLUSIONS..... 117

BIBLIOGRAPHIE..... 119

Saint-Brieuc. — Imprimerie F. Guyon

370

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE